

München, 1960.

Die Messung
der Elektronenkonzentrationsänderung von
aufgedampften Germaniumschichten bei der
Gasadsorption und während der Katalyse

von

FRANZ PERZL

Die Messung der Elektronenkonzentrationsänderung von
aufgedampften Germaniumschichten bei der Gasadsorption
und während der Katalyse

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Franz Perzl
aus
Pfaffenhofen/Ilm
Juli 1960

Berichterstatter: Prof.Dr.Dr.h.c.G.M.Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 11. 60

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1958 bis Mai 1960 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. G.M. Schwab
möchte ich für die Anregungen und Ratschläge
bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich
danken.



Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>1.</u> Einleitung	1
<u>2.</u> Apparatur	1
.1 Vorversuche	2
.2 Vakuumanlage	2
.3 Druckmessgeräte	4
.4 Volumenmessungen	4
.5 Aufdampfteinrichtung	4
.6 Magnetfeld	5
.7 Ofen	5
.8 Temperaturmessung	6
.9 Elektrische Kontakte	6
<u>3.</u> Herstellung und Eigenschaften der Germaniumschichten	7
.1 Bisherige Arbeiten und kristalliner Zustand von aufgedampften Germaniumschichten	7
.2 Herstellung der Germaniumschichten	8
.3 Schichtdickenbestimmung	9
.4 Struktur der aufgedampften Schichten	12
.41 Einfluß der Glasunterlage	12
.42 Elektronenbeugungsaufnahmen	12
.43 Elektronenmikroskopaufnahmen	13
.5 Leitfähigkeit und Halleffekt	14
.6 Bestimmung der geometrischen Faktoren für $\bar{v}$ und R_H	15
.7 Die Defektelektronenbeweglichkeit ist konstant	20
.8 Eigenschaftsänderungen durch den Aufdampfprozeß	23
.9 Quantitative Auswertung der Versuche	24
.10 Messgenauigkeit und Fehlerbetrachtung	29
<u>4.</u> Gasbehandlung der Germaniumschichten	29
.1 Versuchsdurchführung	29
.2 Regenerierung	30
.3 Reinigung der Gase	31
.4 He, Ar, H ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , C ₂ H ₄ von -196° bis 500°C	32
.41 -196°C	32
.42 -78°C	35
.43 +25°C	35
.44 bis 500°C	40

.5	Die Chemisorption von H_2O , NH_3 und $HCOOH$	40
.51	H_2O	40
.52	NH_3	40
.53	$HCOOH$	40
.54	Auswertung der Versuche	43
.6	Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen	47
.61	$-196^{\circ}C$	48
.62	$-78^{\circ}C$	52
.63	$+25^{\circ}C$	53
.64	$+500^{\circ}C$	53
.65	Auswertung der Versuche	56
.7	Glühende Wolfram- und Molybdändrähte und die Gasadsorption	66
.71	Glühender Wolframdraht	66
.72	Glühender Molybdändraht	67
<u>5.</u>	Diskussion der Gasbehandlung	69
.1	Zusammenfassung bisheriger Arbeiten	69
.2	Nicht adsorbierte Gase	71
.3	Adsorbierte Gase	71
.4	Sauerstoff	72
<u>6.</u>	Die Germaniumschichten als Katalysatoren	76
.1	Die Äthylenhydrierung	76
.2	Der Ammoniakzerfall	77
.3	Der Ameisensäurezerfall	77
.31	Der $HCOOH$ -Zerfall an Germanium und Glas	77
.32	Bestimmung der Reaktionsprodukte	84
.33	Die Ermittlung der Aktivierungsenergie	85
.4	Quantitative Auswertung des $HCOOH$ -Zerfalls	87
.41	Die Defektelektronenkonzentrationserniedrigung durch die $HCOOH$ -Chemisorption	87
.42	Die Reduktion ("Säuberung") der Germaniumoberfläche	92
<u>7.</u>	Die Diskussion der katalytischen Ergebnisse	93
.1	Zusammenfassung bisheriger Arbeiten	93
.2	Diskussion des $HCOOH$ -Zerfalls	94
<u>8.</u>	Zusammenfassung	95
<u>9.</u>	Literaturverzeichnis	97

1. Einleitung

Der große Fortschritt der Festkörperphysik in jüngster Zeit hat auch auf manchen Nachbargebieten befruchtend gewirkt. Dies gilt speziell für die Katalyse. Kein katalytischer Vorgang kann erfolgen, ohne daß vorher die Moleküle des reagierenden Stoffes am Katalysator adsorbiert werden. Man hat bei dieser Chemisorption und der sich daran anschließenden Katalyse festgestellt, daß das Vorhandensein oder Fehlen von Elektronen im Katalysator eine wesentliche Rolle spielt. Man spricht vom "elektronischen Faktor" bei der Chemisorption und bei der Katalyse. Diese Vorstellungen entwickelten sich aus Untersuchungen über die katalytische Aktivität von Legierungen, wobei der Ameisensäurezerfall als Testreaktion diente (Lit. 1 - 6).

Die Richtigkeit dieser Vorstellungen läßt sich am besten dadurch beweisen, daß man die Elektronenkonzentration des gleichen Katalysators verändert und dabei entsprechende Veränderungen der katalytischen Aktivität feststellt. Bei Halbleitern ist dies durch Dotieren leicht möglich. Von G.M.Schwab und Mitarbeitern wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt (Lit. 7 - 9), welche diese Vorstellungen sowohl an oxydischen als auch an eigenleitenden Halbleitern und den in ihren Eigenschaften ähnlichen III-V-Verbindungen bestätigten.

Es wäre nun in diesem Zusammenhang interessant, zu wissen, in welchem Maße sich bei einer katalytischen Reaktion die Elektronenkonzentration des Katalysators verändert. Messungen der Widerstandsänderung dünner Metallfilme bei der Chemisorption von Gasen werden schon seit längerer Zeit durchgeführt (Lit. 10, 11).

Eine direkte Bestimmung der Elektronenkonzentration ist jedoch nur durch gleichzeitige Messung der Leitfähigkeit und des Hallkoeffizienten möglich. Diese Messung hat nur bei Germanium oder Silizium Hoffnung auf Erfolg, da hier die Elektronenbeweglichkeiten groß genug sind, um diese geringen Änderungen feststellen zu können.

In dieser Arbeit soll der Versuch unternommen werden, die Elektronenkonzentrationsänderung während der Chemisorption und der Katalyse direkt zu messen.

2. Bau einer Apparatur

Es mußte zunächst eine Apparatur gebaut werden, mit der man die elektrische Leitfähigkeit, den Hallkoeffizienten und die Reaktionsgeschwindigkeit gleichzeitig nebeneinander messen konnte. Ausserdem mußten Reaktionen ausgewählt werden, bei denen ein messbarer Umsatz zu erwarten war.

2.1 Vorversuche

Mit Wärmeleitfähigkeitszellen und einem "Schwab-Reaktor" (Lit.1) wurden Versuche unternommen, die geeigneten Reaktionen aufzufinden. Als dritte Messmethode wurde statisch nach dem Thermosyphonprinzip gemessen.

Es wurden folgende Reaktionen untersucht:

Der Ammoniak-, Cyklohexan-, Cyklohexen- und der Ameisensäurezerfall, der Zerfall von Methyl- und Äthylformiat und die Äthylenhydrierung. Doch begannen diese Reaktionen erst bei Temperaturen zwischen 300°C bis 500°C und erreichten auch bei noch höheren Temperaturen nur geringe Umsätze. Bei der Bestimmung des Glaseffekts stellte sich heraus, daß wenig Unterschied zwischen Katalysator und Glas bezüglich ihrer Zerfallsaktivität bestand. Auch waren die Messungen sehr schlecht zu reproduzieren. Aus diesen Gründen entschlossen wir uns zum Bau einer neuen Apparatur, bei der diese Gesichtspunkte berücksichtigt wurden.

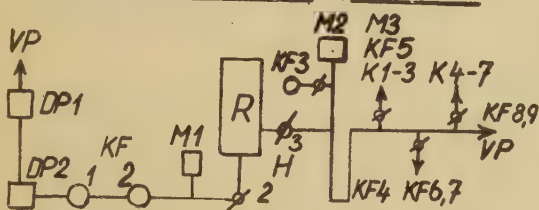
2.2 Vakuumanlage

Aus den Vorversuchen ergaben sich verschiedene Bedingungen für die zu bauende Apparatur. Es wurden Überlegungen über die Zweckmäßigkeit einer Ultra-Hochvakuumanlage angestellt. Wir wollten keine Absolutmessungen machen, sondern katalytische Vorgänge untersuchen, bei denen verschiedene Reaktionsprodukte auftreten können. Aus diesem Grunde entschlossen wir uns zum Bau einer herkömmlichen Glasapparatur mit Hähnen, bei der die wesentlichen Teile ausgeheizt werden konnten.

Der Aufbau der Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. Die erste zweistufige Hg-Diffusionspumpe (DP1) diente als Boosterpumpe für die zweite dreistufige Hg-Diffusionspumpe (DP2). Daran schlossen sich zwei große Kühlfallen (KF 1,2) an, die mit flüssiger Luft gefüllt wurden. Im Reaktionsgefäß (R) (s. Abb. 2) befand sich die Einrichtung zum Aufdampfen und der Glaseinsatz (G), auf dem die Germaniumschichten kondensiert wurden. Alle Rohrleitungen bis zum Hahn H3 bestanden aus Jeaner Glas und hatten einen Durchmesser von 20 mm, damit die Saugleistung der Pumpen nicht zu stark abfiel. Der erreichbare Enddruck lag immer unter 10^{-6} Torr. Der Hahn H3 schließt das Reaktionsgefäß gegen den Gaseinlaßteil ab. Da keine Dosierventile für kleine Gasmengen zur Verfügung standen, wurden die Gase aus den Kolben (K1-7) zunächst in ein kleineres Volumen abgefüllt und von da erst in den Gaseinlaßteil gebracht, wodurch man bequemer die gewünschten kleinen Gasdrucke herstellen konnte.

Im Gaseinlaßteil befinden sich mehrere Kühlfinger (KF3-7) zur Aufrechterhaltung des Vakuums und zum restlosen Entfernen der entstehen-

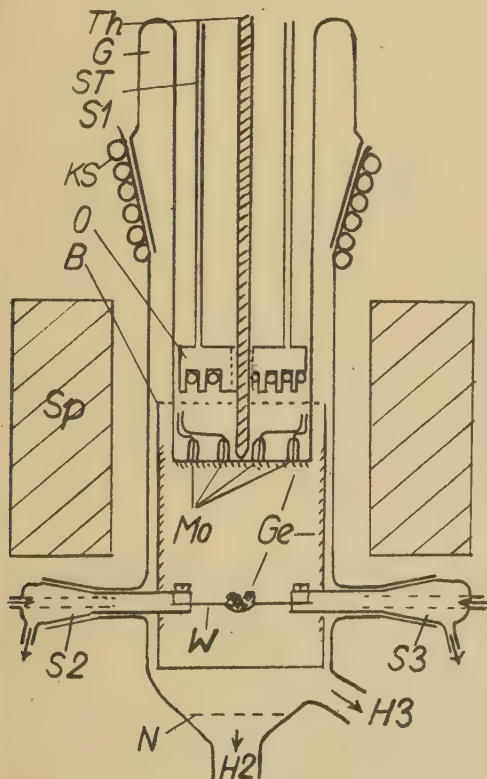
Blockskizze der Apparatur.



VP	Vorpumpe
DP..	Diffusionspumpen
H..	Hähne
KF..	Kühlfallen (finger)
M..	Manometer
K..	Gaskolben
R	Reaktionsgefäß

Abb. 1

Reaktionsgefäß.



Th	Thermoelement
G	Glaseinsatz
ST	Stromzuführung des Ofens
S1	Schliff NS 55
KS	Wasserkühlung
O	Ofen
B	Glasblende
Sp	Magnetspule
Mo	Molybdäneinschmelzungen
Ge	Germanium
W	Wolfram
S 2,3	Wassergekühlte Schliffe
N	Drahtnetz
H 2,3	Hähne

Abb. 2

den Reaktionsprodukte. Das Fehlen einer eigenen Diffusionspumpe im Gaseinlaßteil machte sich manchmal störend bemerkbar, wenn man zuviel Gas aus den Kolben einließ.

2.3 Druckmessgeräte

In Ermangelung eines Ionisationsmanometers wurde ein Manometer nach Penning der Fa. F. Leybold's Nachf. mit einem Druckbereich bis 10^{-6} Torr benützt. Bei diesem Vakuummeter beschreiben die Elektronen des Glimmentladungsstromes durch ein zu den Kathodenplatten senkrechtes Magnetfeld schraubenförmige Bahnen. Dadurch wird die Weglänge der Elektronen, und damit auch ihre Ionisationswahrscheinlichkeit so stark vergrößert, daß auch noch bei Drucken, die sonst zum Erlöschen führen, ein messbarer Entladungsstrom fließt. Der gemessene Strom ist dem herrschenden Druck proportional.

Das Penning-Vakuummeter (M1) befand sich nach den Kühlfallen (KF 1,2) und vor dem Reaktionsgefäß (R). Der Grund dafür, daß das Manometer nicht im Reaktionsgefäß selbst angebracht war, ist darin zu suchen, daß durch die Magnetfeldspule nicht mehr genügend Platz vorhanden war (s. Abb. 2).

Im Gaseinlaßteil befand sich ein Wärmeleitungsmanometer (M2) nach Pirani des Typs LKB mit Anschlußmöglichkeit für 4 Röhren und dem Druckbereich von 10^{-4} - 100 Torr in zwei Messbereichen. Da die Wärmeleitung von der Gasart abhängig ist, wurden für die verschiedenen Gase Eichkurven benützt. Es wurden einige Eichpunkte mit einem McLeod-Manometer nachgemessen. Die Übereinstimmung der Messungen war befriedigend.

2.4 Volumenmessung

Das Volumen des Reaktionsgefäßes (R) und des Gaseinlaßteiles wurde mit Stickstoff bei Zimmertemperatur geeicht und betrug bei 25°C 360 cm^3 . (Das Volumen des Reaktionsgefäßes allein 300 cm^3). Das Volumen des Gaseinlaßteiles konnte durch verschiedene Schliffaufsätze zwischen 60 und 80 cm^3 variiert werden.

2.5 Aufdampfeinrichtung

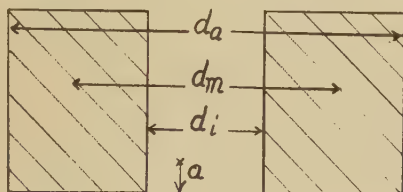
Das Germanium wurde von einem Wolframblech aus verdampft (s. Abb. 2). Zwei wassergekühlte Metallschliffe (S 2,3) aus Messing wurden mit Apiezonwachs W am äusseren Glasschlifftrand eingekittet. An diese Metallschliffe wurde das Wolframblech festgeschraubt.

Mit einem Regeltrafo (0 - 6A), der an 220 V angeschlossen war und einem Trafo mit 25 und 500 Windungen konnten kurzzeitig Ströme bis 120 A erzeugt werden. Je nach dem Widerstand des 0,1 mm dicken Wol-

frambleches wurde pyrometrisch bestimmt. Die Atomstrahldichte beim Aufdampfen wurde so gewählt, daß die Germaniumschicht um 100 - 200 Å in der Sekunde wuchs. Das Aufwachsen der Schicht wurde über den elektrischen Widerstand verfolgt.

2.6 Magnetfeld

Das Magnetfeld für die Halleffektmessungen mußte aus geometrischen Gründen mit einer zylindrischen Luftspule erzeugt werden (s. Abb. 2). Dadurch waren natürlich leider keine großen magnetischen Feldstärken erreichbar.



n	= 3000 Windungen
l	= 9,0 cm
d_i	= 7,0 cm
d_m	= 10,5 cm
d_a	= 14,0 cm
a	= 3,0 cm

Abb. 3 Spule für das Magnetfeld.

Für zylindrische Spulen mit unendlicher Länge, d.h. $\frac{r^2}{(l/2)^2} \ll 1$ gilt die vereinfachte Formel für das Magnetfeld:

$$H = 0,4\pi \cdot n \cdot i \quad (\text{Gauss}) \quad (1)$$

Für Spulen, bei denen $\frac{r^2}{(l/2)^2} \geq 1$ ist, gilt (Lit. 12) folgende Formel

für das Magnetfeld im Punkte a (s. Abb. 3) vom Rande der Spule:

$$H = 0,2\pi \cdot n \cdot i \cdot \left(\frac{a}{\sqrt{r^2 + a^2}} + \frac{l-a}{\sqrt{r^2 + (l-a)^2}} \right) (\text{Gauss}) \quad (2)$$

n = Windungen/cm (333,3) r = mittlerer Spulenradius (5,25cm)

i = Stromstärke (2,1A) l = Länge der Spule (9,0cm)

a = Abstand vom Rand der Spule (3,0cm)

Die Größe des Magnetfeldes ergibt sich aus den oben angegebenen Werten zu:

$$H = 0,2\pi \cdot \frac{3000}{9} \cdot 2,1 \cdot \left(\frac{3}{\sqrt{5,25^2 + 3^2}} + \frac{6,0}{\sqrt{5,25^2 + 6^2}} \right) = 548 (\text{Gauss})$$

Der Spulenstrom von 2,1 A wurde bei allen Versuchen konstant gehalten.

2.7 Ofen

Der Ofen wurde nach dem Prinzip einer Kochplatte mit offener Heizspirale konstruiert. In einen Zylinder aus Ergon wurde eine Spirale eingefräst, in welche die Heizspirale aus Kanthaldraht gelegt wurde (s. Abb. 2). In der Mitte befand sich ein Loch für das Thermoelement.

Der Ofen wurde mit 220 V Wechselstrom betrieben, um das Streumagnetfeld klein zu halten und lieferte Temperaturen bis 700°C .

2.8 Temperaturmessung

Die Temperaturmessung erfolgte auf der Rückseite der Germaniumschicht (s. Abb. 2) mit einem Ni-CrNi-Thermoelement, welches bis 650°C mit einem Hochtemperatur-Thermometer geeicht wurde. Die wahre Temperatur der Germaniumschicht ist beim Gaseinlaß bei höheren Temperaturen in den ersten Augenblicken niedriger als die gemessene Temperatur, da durch die Wärmeleitung der Gase die Germaniumschicht abgekühlt wird. Die Wärmeleitung des Glasbodens ist sehr schlecht, so daß am Anfang ein Temperaturgradient zwischen Thermoelement und Germanium besteht. Nach etlichen Minuten hat sich jedoch ein neues Temperaturgleichgewicht eingestellt, und man misst wieder die wahre Temperatur der Germaniumschicht. Diese tiefere Temperatur des Germaniums am Anfang der Gasadsorptionsmessung bei erhöhter Temperatur läßt sich auch durch in den Glasboden eingeschmolzene Thermoelemente nicht bestimmen, da der Glasboden nach dem Einschmelzen noch mit Schmirgel abgeschliffen und poliert werden mußte. Beim Schmirgeln würde meistens auch die Schmelzperle des Thermoelements aufgeschliffen.

Es läßt sich kein horizontaler Temperaturgradient in der Germaniumschicht feststellen, da der Ofen durch seine Konstruktion die Wärme gleichmäßig nach unten abstrahlt (s. Abb. 2).

Die Messgenauigkeit beträgt bei $500^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Doch aus der guten Reproduzierbarkeit der Messungen können wir schliessen, daß der wirkliche Messfehler kleiner ist.

2.9 Elektrische Kontakte

Da wir katalytische Vorgänge an der Germaniumschicht untersuchen wollten, durfte im Gasraum kein anderes Material als Glas und Germanium erhitzt werden, da Germanium ein sehr schlechter Katalysator ist. Durch die hohe Temperatur (500°C), bei welcher gemessen wurde, waren wir gezwungen Jenaer Glas zu verwenden. Insgesamt wurden vier elektrische Kontakte eingeschmolzen. Als Einschmelzmetall wurde Molybdändraht 0,5 mm $\varnothing$ verwendet. Die Einschmelzungen mußten 2 - 3 Wochen Temperaturen von 500°C im Dauerbetrieb standhalten (s. Abb. 2).

Bei den ersten Einsätzen blieben 1 - 2 mm Mo-Draht stehen. Doch konnte man dann nicht immer eine Verbindung zwischen Molybdän und der Ge-Schicht erhalten, da der Hügel (Abb. 4a) oder der Krater (Abb. 4b), der bei der Einschmelzung im Glas entstand, nicht mitbedampft wurde. Um diesen Kontaktschwierigkeiten abzuhelpen, wurden Gold- und Silber-

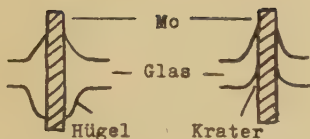


Abb.4a

Abb.4b

kontakte in Hallprobenform aufgedampft. Doch auch dies führte nicht zum Ziel. Es lag nun nahe, diese Hügel oder Krater einfach elektrolytisch zu beseitigen. Doch schlugen alle Versuche fehl, festhaftende Schichten zu erhalten (Diese Versuche wurden in einer Galvanisieranstalt durchgeführt!).

Es blieb nun nichts anderes mehr übrig, um elektrische Kontakte zu erhalten, als die Einsätze nach dem Einsmelzen auf der Drehscheibe mit Schmirgel soweit abzuschleifen, bis alle vier Kontaktpunkte eben waren. Beim Abschleifen wurden natürlich viele Einsätze durch die mechanische Beanspruchung undicht.^x

So erhielt man eine Glasfläche mit einer gewissen Rauigkeit (s.3.4, 3.9 und 3.10), in der sich an vier Punkten Molybdän befand. Anschließend wurden die Einsätze noch mit feinstem Schmirgelpapier abgeschliffen und auf einem Buchenbrett mit Wasser nachpoliert. Nach dieser Behandlung gab es keine Kontaktschwierigkeiten mehr, doch war die Glasfläche aufgeraut, auf der später das Germanium kondensiert wurde (s.3.4, 3.9 und 3.10).

3. Herstellung und Eigenschaften der Germaniumschichten

3.1 Kristalliner Zustand von aufgedampften Germaniumschichten und Überblick über bisherige Arbeiten

Über aufgedampfte Ge-Schichten existieren nicht allzuvielen Arbeiten.⁶ Dunoyer (Lit.13), König (Lit.14) und Fischer (Lit.15) untersuchten den kristallinen Zustand von aufgedampften Germaniumfilmen. Die Autoren stellten fest, daß Germaniumschichten, die bei Raumtemperatur kondensiert wurden, amorph sind. Wenn man diese Schichten jedoch nachträglich aufheizt, gehen sie ab 350° - 400°C in den kristallinen Zustand über, teilweise unter Sammelkristallisation. Doch sind solche Schichten stark fehlgeordnet und irreversiblen Veränderungen unterworfen. Am besten ist es, wenn man die Schichten bei möglichst hoher Temperatur kondensiert. In unserer Apparatur konnten wir nicht höher als auf 520°C gehen, da sonst die Molybdän-Einsmelzungen im Dauerbetrieb Schaden nahmen.

^xHerrn Glasbläsermeister Ochs möchte ich an dieser Stelle nochmals herzlich danken.

Heavens (Lit.16) untersuchte den Einfluß des Wolframschiffchens, aus dem er das Germanium verdampfte, und fand, daß Wolfram bei hoher Temperatur stark mitverdampfte. Bei über 1100°C sollen 1,1 % und bei 1800°C 2,6 % W in der aufgedampften Germaniumschicht enthalten sein.

Lark-Horovitz (Lit.17) bestimmte Leitfähigkeit, Halleffekt und Elektronenbeweglichkeit von aufgedampftem Germanium und fand immer p-Leitung, auch wenn n-Germanium verdampft wurde. Unsere Ergebnisse decken sich völlig damit. Zwei Gründe dürften maßgeblich beteiligt sein. Im stark gestörten Ge-Gitter wird oft ein Ge-Atom fehlen, und ausserdem werden Restgasatome eingebaut. Das Mitverdampfen von Wolfram würde einer n-Dotierung entsprechen, doch scheint sie nicht sehr groß zu sein, da es nicht gelingt, n-leitende Germaniumschichten zu erhalten. Reimer (Lit.18) untersuchte neuerdings den kristallinen Zustand und verglich die Leitfähigkeitskurven von amorphem mit kristallinem Germanium.

3.2 Herstellung der Germaniumschichten^x

Mit den beiden Diffusionspumpen wurde zunächst solange gepumpt, bis das Penning-Manometer keinen Druck mehr anzeigte, d.h. $< 10^{-6}$ Torr. Der Glaseinsatz wurde nun langsam auf 520°C erhitzt. Die Glaswände des Reaktionsgefäßes besaßen aussen eine Temperatur von ca. 200°C . Der Glaseinsatz wurde nun mindestens 24 Stunden bei 520°C entgast, wobei der Druck $< 10^{-6}$ Torr war.

Der Schliff (S) des Glaseinsatzes (NS 55) mußte von aussen gekühlt werden, sonst konnte man ihn nach 2-3 Wochen nicht mehr vom Reaktionsgefäß trennen (s. Abb.2). Der Schliff sowie die Hähne H2 und H3 wurden mit Silikonfett DC gefettet.

Mit anderen Fetten (Leybold-, Aziezonfette) wurden schlechte Erfahrungen gemacht, da sie bei den erhöhten Temperaturen flüssig werden. Damit die Wände des Reaktionsgefäßes nicht mit Germanium bedampft wurden, befand sich im Reaktionsgefäß noch ein konzentrisches Glasrohr (B), welches durch den Glaseinsatz festgehalten wurde (s. Abb.2). Die verwendeten Wolframbleche (W) wurden in der Mitte mit einer Mulde versehen und vor dem Einbau in die Apparatur im Vakuum auf helle Weißglut erhitzt, um Schmutz und Verunreinigungen zu entfernen. Dieses ausgeglühte Wolframblech (W) wurde an die wassergekühlten Metallbolzen angeschraubt und darauf der Germaniumkristall (Ge) gelegt.

^x Das Germanium wurde uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. H. Welker, Siemens-Schuckert AG, Erlangen, zur Verfügung gestellt.

Nach Beendigung der Versuche wurde das Germanium mit siedendem Wasser, dem einige Tropfen Wasserstoffperoxyd beigelegt wurden, abgelöst und die Glasfläche noch einmal leicht nachpoliert. Der Einsatz wurde getrocknet und konnte wieder in die Apparatur eingebaut werden.

Es wurde auch zeitweise eine Abdeckblende benutzt. Sie bestand aus einem aufgeschnittenen Duranglasrohr, welches sich auf den Metallbolzen befand (s.Abb.5). An dem Duranrohr wurde ein kleiner Magnet befestigt.

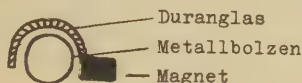


Abb. 5

Nach dem ersten Aufheizen, bei dem die noch vorhandenen Verunreinigungen verdampfen, sollte nun das Duranrohr von aussen magnetisch von den Bolzen abgeworfen werden. Oft gelang dies wegen der zu großen

Reibung nicht, so daß die späteren Messungen ohne diese Blende durchgeführt wurden. Eine Abdeckblende in anderer Form konnte aus räumlichen Gründen nicht mehr angebracht werden (s.Abb.2). Es zeigte sich kein unterschiedliches Verhalten der Germaniumschichten, ob diese Blende benutzt wurde oder nicht.

Das Germanium wurde auf dem Wolframblech geschmolzen und mindestens 2 Stunden lang bei Rotglut und dauerndem Pumpen entgast. Anschließend wurde es durch Temperaturerhöhung in 30 bis 60 Sekunden auf dem auf 520°C erhitzten Glaseinsatz kondensiert, um den Gaseinbau möglichst gering zu halten.

Der Einfluß der Kondensationsunterlage auf die Eigenschaften der Schichten ist eingehend von Mayer (Lit.19) untersucht worden.

Die Schichtdicke wurde während des Aufdampfens durch den elektrischen Widerstand kontrolliert.

Man kann die Anzahl der im Reaktionsgefäß noch vorhandenen Restgasatome bequem ausrechnen (s.3.92). Bei einer mittleren Temperatur von ca. 200°C ergeben sich bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr ungefähr $6 \cdot 10^{12}$ Moleküle Restgas. Es sind also höchstens ca. 10^{12}O_2 -Moleküle im Reaktionsgefäß vorhanden, d.h. eine geringe Bedeckung der Makrooberfläche von 70 cm^2 , die ca. $4 \cdot 10^{16}$ Germaniumatomen entspricht, kann stattfinden.

3.3 Schichtdickenbestimmung

Es wurde zunächst versucht, die Dicke der Germaniumschichten durch quantitative Bestimmung zu ermitteln. Doch muß man dann annehmen, daß die Schicht gleichmäßig dick ist, was sicher nicht der Fall ist.

Man kann die Schichtdicke auch aus der verdampften Menge des Germaniums nach dem Kosinusetz bei punktförmiger Strahlungsquelle bestim-

men. Dieses Verfahren wurde auch etliche Male durchgeführt und steht in grober Übereinstimmung mit der elektrischen und optischen Methode.

Der elektrische Widerstand bei völlig gleichen Herstellungsbedingungen ist ein Maß für die Schichtdicke, wenn die Schichten dicker als einige 100 Å sind. Man mußte nur noch einige Eichmessungen auf andere Art durchführen, damit der Zahlenwert in Å bekannt war.

Durch Versuche wurde die für unsere Zwecke optimale Schichtdicke ermittelt, die einen Widerstand von 2 000 - 3 000Ω bei 500°C lieferte. Bei dieser Dicke war das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche am günstigsten. Bei dickeren Schichten überwog das Volumen und die Gasadsorption an der Oberfläche hatte keinen großen Einfluß mehr, während bei zu dünnen Schichten die Oberfläche allein bestimmend war (Lit.59).

Leider konnte die Schichtdicke nicht direkt bestimmt werden, da die Einsätze nicht optisch plan waren.

Wir bestimmten nun die Schichtdicke auf einer planen Vergleichsfläche, wobei wir annehmen müssen, daß die auf der rauhen Unterlage kondensierte Schicht dieselbe Dicke besitzt. Dieser Ansatz ist natürlich nur bedingt richtig, führt aber wahrscheinlich zu besseren Werten, als wenn das Germanium quantitativ bestimmt und die Schichtdicke aus dem Gewicht berechnet wird. Wir können mit der optischen Methode auch den Gradienten der Schichtdicke feststellen.

Es wurden nun einige Probebedampfungen durchgeführt, bei denen optisch plane Quarzplättchen seitlich auf den Glaseinsatz mit NiCr-Draht angebunden wurden. Die Herstellung der Schicht erfolgte wie gewöhnlich. Doch war jetzt der Widerstand der Schicht größer, da der Teil der Fläche, auf dem sich das Quarzplättchen befand, nicht bedampft wurde. Je nach Lage und Größe der Quarzplättchen ergaben sich Erhöhungen um 10 - 20 %. Mit diesem experimentellen Korrekturfaktor, der bei jedem Versuch etwas anders war, wurde nun der wahre Widerstandswert berechnet.

An den Quarzplättchen wurde die Schichtdicke nach dem Verfahren von Tolansky^x bestimmt, welches auf Vielfachinterferenzen zwischen parallelen versilberten Platten beruht. Gemessen wurde mit der grünen Hg-Linie 5461 Å. Die Quarzplättchen hatten Streifen, die nicht mit Germanium bedampft waren. Diese Streifen wurden durch dünne Wolframblechen erzeugt, damit man die Höhe der Interferenzstreifen bestimmen konnte. Vor der Messung wurden die Quarzplättchen noch mit Silber bedampft und anschliessend in Reflexion gemessen.

^xFür die Überlassung der Apparatur sind wir Herrn Prof. Dr. W. Rollwagen (II. Phys. Institut der Universität München) zu großem Dank verpflichtet.

Die Schichtdicke (s. Abb. 6) ergibt sich in $\text{\AA}$ aus der Formel:

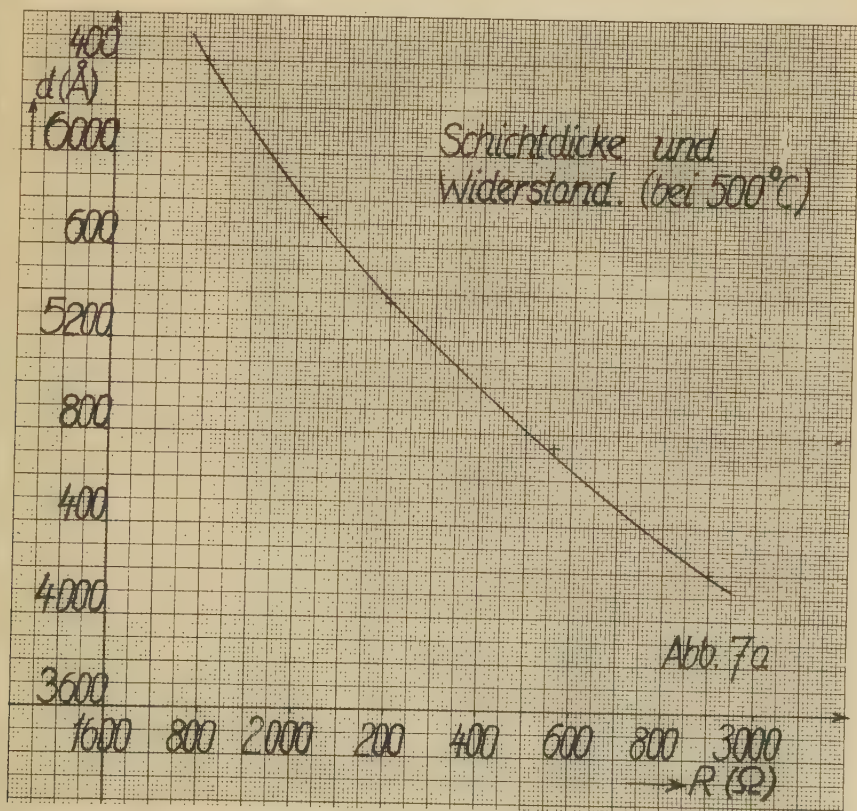
$$d = \frac{n \cdot A}{B} \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (3)$$



- n = Anzahl der Streifen
- A = Stufenhöhe
- B = Streifenabstand
- λ = Wellenlänge ($5461 \text{\AA}$)

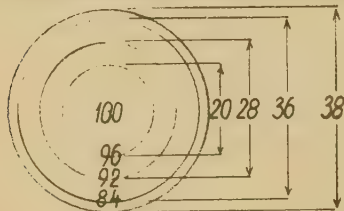
Abb. 6

Da die Schichtdicke (d) umgekehrt dem Widerstand (R) proportional ist, ergibt sich eine Hyperbel, wenn man d ($\text{\AA}$) vs. $R(\Omega)$ aufträgt.



Das Ergebnis der Schichtdickenbestimmung zeigt Abb. 7a. Die Widerstandswerte gelten für eine Temperatur von 500°C und wurden sofort nach dem Aufdampfen bestimmt.

Die Schichtdickenbestimmung selbst ist auf $\pm 50\text{\AA}$ genau, während durch die Widerstandskorrektur ein Fehler von $\pm 200\text{\AA}$ entstehen kann.



Wenn man die Schichtdicke nach Art von Höhenlinien darstellt und in der Mitte mit 100 annimmt, ergibt sich ein Verlauf nach Abb. 7b (Maße in mm).

Abb. 7b

3.4 Die Struktur der aufgedampften Schichten

3.41 Der Einfluß der Kondensationsunterlage

Auf Debye-Scherrer Aufnahmen von aufgedampftem Germanium sind sämtliche Linien nur etwas verbreitert zu sehen, die man auch vom kompakten Germanium erhält. Durch den Aufdampfprozeß treten jedenfalls keine groben kristallinen Veränderungen ein.

Die Unterlage, auf welcher die Schichten kondensiert wurden, ist durch ihre Vorbehandlung rau (s.2.8). Die Größe der Rauigkeiten der Glasfläche beträgt einige μ . Da die Anzahl der "Krater" dieser "Mondlandschaft" nicht bekannt ist, lassen sich keine genauen Angaben über die Oberfläche des Glaseinsatzes machen. Späteré Berechnungen müssen daher immer auf einen Quadratzentimeter Makrooberfläche des Germaniums bezogen werden.

Um diese Verhältnisse nun noch genauer zu untersuchen wurden ähnlich wie bei der optischen Schichtdickenbestimmung Quarzplättchen bedampft. Um den bei uns gegebenen Versuchsverhältnissen möglichst nahezukommen, wurde jeweils ein Plättchen mechanisch aufgeraut.

Die Plättchen Nr. 1 (plan) und Nr. 2 (rau) wurden nicht mit Gasen behandelt, während Nr. 3 (plan) und Nr. 4 (rau) bei 500° mit O_2 behandelt wurden.

3.42 Elektronenbeugungsaufnahmen^x

Von den Schichten Nr. 1 - 4 wurden nun Elektronenbeugungsaufnahmen in Reflexion angefertigt.

Die Aufnahmen der Plättchen Nr. 1 (plan) und Nr. 3 (plan) unterscheiden sich nicht voneinander, ebenso Nr. 2 (rau) und Nr. 4 (rau). Bei

^xDen Herren Dr. K. Gossner, H. Polle und Frl. Bata sind wir für ihre Mühe zu großem Dank verpflichtet.

den planen Plättchen scheint eine Epitaxie vorhanden zu sein, die aber nicht sehr ausgeprägt ist.

Wenn man die vier Aufnahmen auswertet und mit dem theoretisch berechneten Germaniumgitter vergleicht, findet man völlige Übereinstimmung aller Linien mit sämtlichen Auslöschungen für das Germaniumgitter (Diamanttyp).

Die Oberflächen der verschiedenen vorbehandelten Plättchen Nr.1-4 unterscheiden sich nach den vorliegenden Elektronenbeugungsaufnahmen kristallographisch nicht.

Es wurden auch noch die verschiedenen Germaniumoxyde untersucht.

Das Beugungsdiagramm von GeO_2 ist wesentlich verschieden von dem des Germaniums.

GeO (?) wurde durch Glühen von Germanium an Luft erzeugt, und der entstehende Rauch untersucht. Bei dem aufgerauchten GeO (?) fallen einige Linien mit Germaniumlinien zusammen. Über kristallographische Eigenschaften von GeO ist leider nichts bekannt, ausser daß es bei ca. 700° sublimiert.

Es wäre denkbar, daß sich auf der Oberfläche des Germaniums ein Oxyd befindet, welches sich bei den Elektronenbeugungsaufnahmen nicht bemerkbar macht.

3.43 Elektronenmikroskopaufnahmen^x

Auch bei 8000-facher Vergrößerung der Oberfläche ist kein unterschiedliches Aussehen festzustellen, das durch die Gasbehandlung bei 500°C hervorgerufen sein könnte. Auch hier zeigen die Plättchen Nr.1 und 3 (plan) und Nr. 2 und 4 (rauh) das gleiche Verhalten.

Aus der 8000-fachen Vergrößerung der optisch planen Unterlagen (Nr.1 und 3) kann man abschätzen, daß die Kristallbereiche kleiner als $1000\text{\AA}$ sind. Aus diesen Aufnahmen kann auch geschlossen werden, daß die Schichten sehr glatt sind und höchstens einen ganz geringen Rauheitsfaktor besitzen.

Auf den Elektronenmikroskop-Aufnahmen der Plättchen Nr.2 und 4 erkennt man, daß die Germaniumschichten dieselbe Struktur annehmen, wie sie durch die Glasunterlage vorgegeben ist. Die einzelnen Kristalle können bei einer rauhen Unterlage bis zu $10\text{ }\mu$ groß sein. Auf Stereoaufnahmen ist das so entstehende "Gebirge", das durch die Kondensationsfläche bedingt ist, schön zu sehen. Die einzelnen Tafelberge sind oberflächlich glatt und zeigen nur beim Übergang zu ihren

^xDie Aufnahmen (insgesamt 25 Stück) wurden in Berlin bei Herrn Prof. Dr.E.Ruska von Frau Dr. D'Ans ausgeführt, wofür recht herzlich gedankt sei.

Nachbarn Erhöhungen und Vertiefungen. Die Schicht besitzt daher keine einheitliche Dicke mehr, sondern sie besteht aus grösseren und kleineren Kristallbereichen, die manchmal nur lose miteinander verbunden sind. Der Einfluß dieser Inhomogenitäten auf die Halleffekts- und Leitfähigkeitsmessungen wird in 3.6 und 3.10 diskutiert. Die Oberfläche wird durch die Rauigkeit der Glasunterlage vergrößert. Um welchen Faktor dies geschieht, läßt sich nur abschätzen. Die Berechnungen beziehen sich daher auf einen Quadratzentimeter Makrooberfläche, wobei man annimmt, daß im Durchschnitt an jeder Stelle der Schicht die gleiche Rauigkeit besteht.

3.5 Leitfähigkeit und Halleffekt

Es wurde der elektrische Widerstand der aufgedampften Schichten gemessen. Es gilt allgemein:

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{l}{q} \quad (4) \quad \text{oder} \quad \sigma = \frac{1}{q \cdot R} \quad (4a)$$

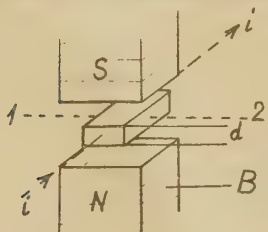
Hierbei bedeuten:

R = elektrischer Widerstand (Ω) l = Länge (cm)
 σ = elektrische Leitfähigkeit (Ωcm)⁻¹ q = Fläche (cm²)

Der Widerstand wurde mit einer Wheatstonebrücke für Gleichstrom gemessen. Der Widerstand änderte sich nicht, wenn man Wechselstrom von 50 Hz oder 50 kHz verwendete.

Lark-Horovitz (Lit.17) kam bei seinen Untersuchungen zum gleichen Ergebnis.

Die Messung des Halleffekts entscheidet darüber, ob eine Elektronen- oder Defektelektronenleitung vorhanden ist, und wie groß die Konzentration der Ladungsträger ist. In Abb. 8 ist eine Anordnung zur Messung des Halleffekts gezeichnet. Der Kristall (K) mit der Dicke (d) befindet sich in einem Magnetfeld (B). Wenn man durch den Kristall (K) den Strom (i) hindurchschickt, tritt unter der Wirkung des Magnetfeldes eine Querspannung U_H an den Punkten 1 und 2 auf, welche gegeben ist durch:



$$U_H = R_H \cdot \frac{i \cdot B}{d} \quad (5) \quad \text{oder umgeformt} \quad R_H = \frac{d}{i \cdot B} U_H \quad (5a)$$

Abb. 8

Hierin bedeuten:

U_H = Hallspannung (V) B = Kraftflußdichte (Vs/cm²)
 i = Steuerstrom (A) R_H = Hallkoeffizient (cm³/As)
 d = Dicke der Probe (cm)

Für R_H gilt:

$$R_H = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{e \cdot n} \quad (6) \quad \text{oder umgeformt} \quad n = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{e \cdot R_H} \quad (6a)$$

e = Elementarladung (As) n = Elektronenkonzentration (cm⁻³).

Aus dem Hallkoeffizienten kann also die Elektronen- (bei $-R_H$) oder Defektelektronenkonzentration (bei $+R_H$) berechnet werden.

In unserer Anordnung wurde das Magnetfeld aus geometrischen Gründen (s. Abb. 2) durch eine Spule erzeugt.

Die auftretende Hallspannung wurde kompensiert. Sie war leider klein, in der Größenordnung von 100 μV , da wir eine Luftspule verwenden mußten und Ströme, die größer als 1 mA sind, die Schicht bereits merklich aufheizen.

Das verwendete Galvanometer (Multiflex Mg 5) hatte eine Stromempfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-11} A/sk$ und eine Schwingungsdauer von 15 Sekunden. Es bedurfte großer Mühe, um den Nullpunkt konstant zu halten. Erst als das Galvanometergehäuse, der Kompensator und die Umschalter mit einem Kabel in einem Weiher, der ca. 10 m vom Hause entfernt war, geerdet wurden, konnte Konstanz des Nullpunktes erzielt werden.

Das Produkt aus Leitfähigkeit σ und Hallkoeffizient R_H mit einem statistischem Faktor liefert die Elektronenbeweglichkeit (μ):

$$\mu_p = \frac{8}{3\pi} \cdot \sigma \cdot R_H \quad (7) \quad \mu_p = \text{Defektelektronenbeweglichkeit}$$

Ausserdem gilt noch bei Überwiegen eines Leitungstypes die Formel:

$$\sigma = e \cdot n_p \cdot \mu_p \quad (8) \quad n_p = \text{Defektelektronenkonzentration}$$

Daraus läßt sich die Löcherkonzentration (n_p) leicht berechnen.

$$n_p = \frac{\sigma}{e \cdot \mu_p} \quad (8a)$$

Wenn man μ_p einsetzt, ergibt sich:

$$n_p = \frac{3\pi}{8 \cdot e \cdot R_H} \quad (6a)$$

Die Formel (6a) hatten wir aber bereits aus dem Zahlenwert für den Hallkoeffizienten gewonnen (s. 6).

3.6 Bestimmung der geometrischen Faktoren für σ und R_H .

Die Formeln (4 - 7) lassen sich nicht ohne weiteres auf unsere Verhältnisse übertragen, da sie für rechteckige Proben gelten.

Bei Cirkler (Lit. 23) findet man spezielle Formeln für Halleffektsmessungen an dünnen Schichten bis ca. 100 Å Dicke.

Petriz (Lit. 24, 25) berechnet Formeln für den Halleffekt an der Oberfläche und im Inneren eines einkristallinen Halbleiters unter bestimmten Voraussetzungen.

Juretschke (Lit. 26) führt Formeln an, wenn in der Hallprobe nichtleitende Stellen vorhanden sind. Volger (Lit. 27) berücksichtigt verschiedene Inhomogenitäten in der Hallprobe. Doch können wir diese Korrekturformeln leider nicht verwenden, da wir über Größe und Umfang dieser störenden Einflüsse nicht genau Bescheid wissen.

Die Halleffektformel gilt exakt nur, wenn die Probe viermal so lang wie breit ist. Diese Bedingung war in unserer Anordnung nicht erfüllt. Doch kann dafür eine Korrektur angebracht werden.

Die Korrekturfaktoren wurden experimentell bestimmt, indem man in die kreisförmige Schicht Rechtecke in Hallprobenform ritzte und dann R_H und $R_{\square}$ von neuem bestimmte.

Es wurden sehr viele Einsätze in dieser Weise bearbeitet, um zu ermitteln, welche Teile der Schicht viel und welche wenig zu $R_{\square}$ und R_H beitragen. Von theoretischen Berechnungen wurde Abstand genommen, da die Schichtdicke nicht gleichmäßig war und gegen den Rand hin abnahm.

3.61 Der Faktor für die Berechnung der Leitfähigkeit

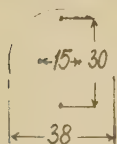


Abb. 9a

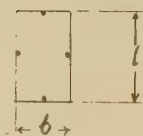


Abb. 9b

Es wurden nun Rechtecke nach Abb. 9b eingeritzt und der elektrische Widerstand bestimmt. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 1

$R_{\square}(\Omega)$ (Rechteck)	$R_0(\Omega)$ (Kreis)	l (mm)	b (mm)	$k_g = \frac{l}{b}$	$k_R = \frac{R_{\square}}{R_0}$	$K_g = \frac{k_g}{k_R}$
10 020	6910	32,0	15,5	2,06	1,45	1,422
9 800	6950	32,0	16,0	2,00	1,41	1,420
9 050	6350	32,0	16,0	2,00	1,44	1,390
8 600	6010	32,0	16,0	2,00	1,43	1,400

R_0 = Widerstand der Kreisplatte nach Abb. 9a

$R_{\square}$ = Widerstand des Rechteckes nach Abb. 9b

$k_g = l/b$ geometrischer Faktor l = Länge

$k_R = R_{\square}/R_0$ Widerstandsfaktor b = Breite

$K_g = k_g/k_R$ Korrekturfaktor für die Leitfähigkeit

Wir berechnen nun die Leitfähigkeit des Rechteckes nach Abb. 9b.

$$\sigma_{\square} = \frac{1}{q \cdot R_{\square}} \quad (4a) \quad \text{mit } k_g = \frac{l}{b} \quad \text{gilt:} \quad \sigma_{\square} = \frac{1}{d} \cdot k_g \cdot \frac{1}{R_{\square}} \quad (9)$$

Der Widerstand des Rechteckes ist aber größer als der Widerstand des Kreises. In Tabelle 1 ist der Widerstandsfaktor k_R berechnet.

$$k_R = \frac{R_{\square}}{R_0} \quad \text{oder} \quad R_{\square} = k_R \cdot R_0 \quad (10)$$

Wir setzen und (10) in (9) ein und erhalten:

$$\sigma_{\square} = \frac{1}{d} \cdot \frac{k_g}{k_R} \cdot \frac{1}{R_0} \quad (11).$$

In Tabelle 1 letzte Spalte ist der Faktor für die Leitfähigkeit K_G angegeben.

$$K_G = \frac{k}{K_R} \quad (12)$$

Wir setzen nun (12) in (11) ein und erhalten:

$$\sigma_a = K_G \cdot \frac{1}{d \cdot R_0} \quad (13)$$

Wir haben jetzt die an der Kreisplatte der Abb.9a gemessenen Werte auf das Rechteck der Abb.9b zurückgeführt. Der Mittelwert für K_G ergibt sich aus Tab.1 letzte Spalte zu 1,4.

$$\sigma_a = 1,4 \cdot \frac{1}{d \cdot R_0} \quad (14)$$

Mit Formel (14) lassen sich jetzt alle an der Kreisplatte gemessenen Widerstände auf das Rechteck übertragen.

In unserer Anordnung hatten wir für die Stromzuführungen Punktkontakte, während für die Leitfähigkeit Flächenkontakte nötig wären. Doch liessen sich flächenhafte Kontakte nicht in das Glas einschmelzen. Wir hatten dadurch immer einen zu hohen Widerstand, d.h. ein kleineres σ gemessen, weil die Ecken des Rechtecks bei punktförmiger Stromzuführung wenig zur Leitfähigkeit beitragen.

Die Schichtdicke ist nicht einheitlich und wird gegen den Rand der Kreisplatte kleiner (s.3.3). Wir hatten jedoch mit einer einheitlichen Dicke für die gesamte Schicht gerechnet.

Über die Grösse dieser Korrekturen lassen sich keine konkreten Angaben machen. Die wirkliche Leitfähigkeit der Schichten ist vermutlich größer als die tatsächlich berechnete, da die Schichten ungleichmäßig dick sind (s.3.3).

3.62 Der Faktor für die Berechnung des Hallkoeffizienten

In der Anordnung nach Abb.9a und 9b wurden nun die Hallspannungen bestimmt. Für die Hallspannungen sind die Mittelwerte aus mehreren Messungen eingesetzt. Bei der Ermittlung der Hallspannungen wurden auch mögliche andere Effekte durch Umpolen des Stromes und des Magnetfeldes ausgeschaltet.

Es können insgesamt vier verschiedene Spannungen auftreten:

1. Die Nullspannung U_0 , bedingt durch den Spannungsabfall der Stromquelle, da die beiden Abgriffspunkte immer etwas gegeneinander verschoben sind.
2. Die normale Thermospannung U_T , die beträchtliche Werte annehmen kann.
3. Die Nernstspannung U_N , wenn im Magnetfeld ein Temperaturgefälle in der Stromrichtung besteht.
4. Die Hallspannung U_H .

Diese Spannungen wurden durch Umpolen des Stromes und des Magnetfeldes bestimmt.

Tabelle 2

H (Feld)	i (Strom)	V_1 (gem)	U_H	U_O	U_N	U_T
+	+	$V_1 =$	$+ U_H$	$+ U_O$	$+ U_N$	$+ U_T$
+	-	$V_2 =$	$- U_H$	$- U_O$	$+ U_N$	$+ U_T$
-	+	$V_3 =$	$- U_H$	$+ U_O$	$- U_N$	$+ U_T$
-	-	$V_4 =$	$+ U_H$	$- U_O$	$- U_N$	$+ U_T$

V_1 = gemessene Hallspannungen

$$\begin{aligned}
 V_1 &= +U_H + U_O + U_N + U_T & V_2 &= -U_H - U_O + U_N + U_T \\
 +V_4 &= +U_H - U_O - U_N + U_T & +V_3 &= -U_H + U_O - U_N + U_T \\
 V_1 + V_4 &= 2U_H + 2U_T & V_2 + V_3 &= -2U_H + 2U_T \\
 U_H &= \frac{(V_1 + V_4) - (V_2 + V_3)}{4} \quad (5^+)
 \end{aligned}$$

Aus den gemessenen Hallspannungen V_1 wurde U_H nach Formel (5⁺) berechnet.

Das Ergebnis der Messungen ist in Tabelle 3 zusammengefaßt. Es wurden noch mehrere Versuche durchgeführt, die alle zu den gleichen Werten führten.

Tabelle 3

$R_o(\Omega)$	$R_D(\Omega)$	$i(\text{mA})$	$U_{Ho}(\mu V)$	$U_{HD}(\mu V)$	$i=1\text{mA}$	U_{Hred}	U_{Hm}	$K_h = \frac{U_{HD}}{U_{Ho}}$
6950		1,130	157		1,000	139	139	1,95
	9850	0,804		220	1,000	273	272	
	9810	1,110		300	1,000	270		
6910		1,144	155		1,000	136	136	1,97
	10100	1,308		346	1,000	264	268	
	10070	1,106		305	1,000	274		
	10030	0,914		245	1,000	268		
	10000	0,920		245	1,000	267		

$R_O(U_{HO})$ = Widerstand (Hallspannung) der Kreisplatte in Abb.9a

$R_D(U_{HD})$ = Widerstand (Hallspannung) der Rechteckplatte in Abb.9b

i = Hallstrom (mA)

U_{Hred} = Hallspannung für 1 mA Steuerstrom

U_{Hm} = Mittelwert von U_{Hred}

K_h = U_{HD}/U_{HO} Faktor für die Hallspannung

Wir wollen nun den Korrekturfaktor für den Hallkoeffizienten berechnen, der sich daraus ergibt, daß wir die Hallspannung an einer Kreisplatte und nicht an einem Rechteck gemessen hatten.

Wir gehen ähnlich vor wie bei der Ermittlung des Faktors für 6.

Für den Hallkoeffizienten des Rechteckes nach Abb.9b gilt:

$$R_{H\Box} = \frac{d}{1 \cdot B} \cdot U_{H\Box} \quad (5a)$$

In Tabelle 3, Spalte 6, sind die Hallspannungen bei gleichem Strom von 1 mA zusammengestellt.

Die Hallspannung ist für das Rechteck um einen Faktor K_h (Tab.3, letzte Spalte) größer als für die Kreisplatte.

$$U_{H\Box} = K_h \cdot U_{Ho} \quad (15)$$

(15) in (5a) eingesetzt ergibt:

$$R_{H\Box} = \frac{d}{1 \cdot B} \cdot K_h \cdot U_{Ho} \quad (16)$$

Der Zahlenwert von K_h ergibt sich zu: $K_h = 1,96$

$$R_{H\Box} = 1,96 \cdot \frac{d}{1 \cdot B} \cdot U_{Ho} \quad (17)$$

Das Rechteck in Abb.9b ist nur doppelt so lang wie breit. Die Formel (5a) ist jedoch nur dann gültig, wenn das Rechteck viermal so lang wie breit ist.

Wir müssen nun noch einen zweiten Korrekturfaktor bestimmen, da unser Rechteck der Abb.9b zu kurz ist.

Nach J.P.Jan (Lit.20) bilden wir nun die Funktion:

$$f(x) = \frac{U_g}{U_H} \quad (18) \quad \text{wobei} \quad x = \frac{d \cdot R}{\varrho} \quad (19)$$

U_g = gemessene Hallspannung

R = Widerstand

U_H = wahre Hallspannung

ϱ = spez. Widerstand der Probe

d = Dicke der Hallprobe

Für ein Rechteck ist $x = l/b$

Wir hatten einen Wert von $x = 32/16 = 2,0$.

Der Funktionswert $f(x)$ an der Stelle $x = 2,0$ ergibt sich aus dem in Lit.20 angegebenen Diagramm zu 0,93.

es gilt dann:

$$f(x) = \frac{U_g}{U_H} = 0,93 \quad (18a) \quad \text{oder} \quad U_H = \frac{U_g}{0,93} = U_g \cdot 1,075 \quad (20)$$

Wir müssen also unsere gemessene Hallspannung mit zwei Faktoren korrigieren.

1. Die Umrechnung von der Kreisplatte in Abb.9a in ein Rechteck in Abb.9b ergibt den Korrekturfaktor $K_h = 1,96$.
2. Die Korrektur des Verhältnisses von Länge zu Breite liefert in unserem Fall den Faktor 1,075.

Der endgültige Korrekturfaktor (K_H) für den Hallkoeffizienten ergibt sich zu: $K_H = 1,96 \cdot 1,075 = 2,1$ (21).

Mit 2,1 muß die an der Kreisplatte gemessene Hallspannung multipliziert werden, damit die Formel (5a) gültig ist.

$$R_{H0} = 2,1 \cdot \frac{d}{1 \cdot B} \cdot U_{H0} \quad (22)$$

Die Hallkontakte waren punktförmig, so daß hierbei keine Korrektur erforderlich ist. Die optisch ermittelte Schichtdicke ist an den Kontaktpunkten noch konstant.

Inwieweit durch die ungleichmäßige Schichtdicke als Folge der Rauigkeit der Glasunterlage ein Fehler entsteht, läßt sich nicht bestimmen.

Wahrscheinlich ist die gemessene Hallspannung zu klein, so daß die wahre Hallkonstante größer ist.

3.63 Die Beweglichkeit und die Konzentration der Defektelektronen

In die Defektelektronenbeweglichkeit geht sowohl der Korrekturfaktor der Leitfähigkeit als auch der Faktor des Hallkoeffizienten ein.

$$\mu_p = \frac{8}{3\pi} \cdot \sigma \cdot R_H \quad (7)$$

Mit den Korrekturfaktoren ergibt sich:

$$\mu_p = \frac{8}{3\pi} \cdot K\sigma \cdot K_H \cdot \sigma_0 R_{H0} \quad (7a)$$

Die Konzentration n_p der Defektelektronen ergibt sich ganz einfach aus:

$$n_p = \frac{\sigma}{e \cdot \mu_p} \quad (8a),$$

$$\text{oder } \mu_p \text{ eingesetzt: } n_p = \frac{3\pi}{8 \cdot e \cdot K_H} \cdot \frac{1}{R_H} \quad (8b)$$

Für die Absolutwerte von μ_p und n_p können sich Änderungen durch die Rauigkeit der Unterlage ergeben. Da der wahre Hallkoeffizient vermutlich größer ist als der errechnete, ist die wahre Elektronenkonzentration n_p des aufgedampften Germaniums kleiner als die berechnete.

Es muß jetzt noch geklärt werden, ob sich die Löcherbeweglichkeit μ_p ändert, wenn sich die Leitfähigkeit σ ändert oder ob sie konstant bleibt. Wenn μ_p konstant bleibt, dann muß sich die Ladungsträgerkonzentration n_p ändern.

3.7 Die Defektelektronenbeweglichkeit μ_p ist konstant

Wir müssen leider den Ergebnissen etwas vorgreifen. Im Laufe der Versuche änderte sich die Leitfähigkeit σ der Germaniumschicht, und wenn die Beweglichkeit μ_p nicht konstant ist, lassen sich über die Löcherkonzentration n_p keine Aussagen machen.

Tabelle 4

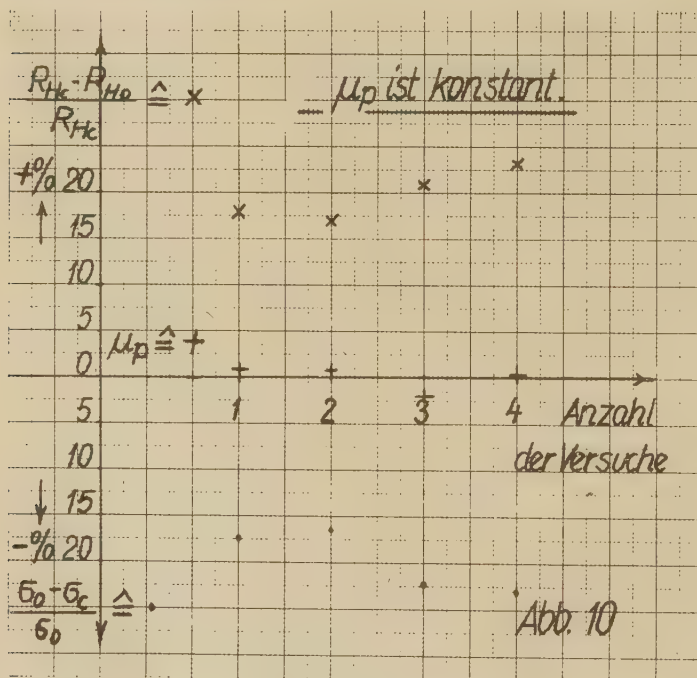
Die Defektelektronenbeweglichkeit μ_p bleibt bei der Chemisorption konstant

Tab. Nr.	Gase	R (Ω)	i (mA)	U_H (μV)	R_H ($\frac{cm^3}{Asec}$)	σ ($\frac{1}{cm}$)	μ_p ($\frac{cm^3}{Vsec}$)	$\Delta \mu_p$ (%)	$\frac{R_H - R_{H_0}}{R_{H_0}}$ (%)	$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0}$ (%)	$R_H^{2,1}$ ($\frac{cm^2}{Asec}$)	$n \cdot 10^{18} p$ (cm^{-3})	$\frac{n_0 - n}{n_0}$ (%)
4a		7050	0,852	113,0	1,561	2,838	3,765	3,70 $\pm$ 0	1,53 $\pm$ 0	2,845 $\pm$ 0	3,21	2,300	0
		7010	0,856	109,1	1,501	2,852	3,640						
	HCOOH ein	7460	0,804	110,5	1,615	2,680	3,680	-0,54	+5,25	-5,80	3,39	2,175	-5,45
		x7320	0,820	112,0	1,607	2,735	3,735	+0,95	+4,80	-3,86	3,37	2,190	-4,80
4b	O ₂ ein	7200	0,800	108,0	1,591	2,780	3,760	0	0	0	3,34	2,207	0
		7780	0,740	108,0	1,718	2,570	3,755	-0,18	+7,38	-7,55	3,61	2,043	-7,43
4c		5350	1,480	159	1,262	3,740	4,01	0	0	0	2,650	2,783	0
	O ₂ ein	6480	1,226	160	1,537	3,085	4,04	+0,75	+17,90	-17,60	3,225	2,284	-17,95
		x6400	1,240	160	1,519	3,125	4,04	+0,75	+16,90	-16,45	3,185	2,315	-16,85
	O ₂ ein	6910	1,144	155	1,594	2,895	3,93	-2,00	+20,90	-22,60	3,350	2,200	-20,95
	O ₂ ein	6960	1,128	157,5	1,645	2,875	4,02	+0,25	+23,1	-23,15	3,450	2,140	-23,15

x = mit Funkenpistole abgesprützt

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse von drei verschiedenen Schichten zusammengefaßt.

In Tabelle 4 a, b schwanken die σ -Werte bis 7 %, während die μ_p -Werte innerhalb der Fehlergrenzen konstant bleiben. in Tab.4c schwanken die σ -Werte sogar bis 23 %, wobei μ_p wieder konstant ist. In Abb.10 sind diese Werte eingezeichnet.



$$\mu_p = \frac{8}{3\pi} \cdot \sigma \cdot R_H \quad (7)$$

$$\sigma = 1,4 \cdot \frac{1}{d \cdot U} \quad (14)$$

$$R_H = 2,1 \cdot \frac{d}{B \cdot I} \cdot U_H \quad (22)$$

(14) und (22) in (7) eingesetzt ergibt:

$$\mu_p = \frac{8 \cdot 1,4 \cdot 1 \cdot 2,1 \cdot U_H \cdot d}{3\pi \cdot d \cdot U \cdot B \cdot I} = \frac{8 \cdot 2,94}{3\pi \cdot B \cdot U} \cdot U_H \quad (7b),$$

oder
$$\mu_p = \frac{C}{U} \cdot U_H \quad (7c),$$

wenn alle konstanten Größen in C zusammengefaßt werden.

Die gemessenen Hallspannungen müssen also bei gleichbleibender Spannungsquelle U konstant sein, was tatsächlich auch innerhalb der Feh-

lergrenzen ($\pm 3\mu\text{V}$) der Fall ist (s.Tab.4, Spalte 3).

In Tab.4a wurde Ameisensäure adsorbiert, während sonst Sauerstoff zugegeben wurde. Durch Absprühen mit der Funkenpistole konnten die Schichten etwas "gereinigt" werden, was sich in einer Abnahme des Widerstandes bemerkbar machte.

Die Defektelektronenbeweglichkeit μ_p bleibt innerhalb der Fehlergrenzen konstant, so daß sich die Defektelektronenkonzentration n_p bei der Adsorption ändern muß. Die Änderung läßt sich bequem aus der Leitfähigkeitsänderung berechnen (s.Tab.4c letzte Spalten). Die Berechnung von Δn folgt in 3.91.

3.8 Die Eigenschaftsänderung durch den Aufdampfprozeß

Es wurden die elektrischen Eigenschaften des Grundmaterials untersucht, welches verdampft wurde. Es ergeben sich bemerkenswerte Unterschiede der elektrischen Eigenschaften des kompakten (k) und des aufgedampften (a) Germaniums (s.Tab.5).

Tabelle 5 Eigenschaftsänderung durch das Verdampfen

Bemerkungen	σ (Ωcm) ⁻¹	R_H (cm^3/As)	μ_p (cm^2/Vsec)	n_p (cm^{-3})	$\frac{\sigma_a}{\sigma_k}$	$\frac{R_{Hk}}{R_{Ha}}$	$\frac{\mu_{pk}}{\mu_{pa}}$	$\frac{n_a}{n_k}$
p-Germanium kompakt (k)	0,06	1600	72,0	$2,83 \cdot 10^{15}$	80	800	8	800
p-Germanium aufged. (a)	4,8	2,0	8,2	$3,72 \cdot 10^{18}$				

Wie man aus Tab.5 ersehen kann, erhöht sich die Leitfähigkeit durch das Aufdampfen um den Faktor 80. Dies ist wahrscheinlich auf die starke Fehlordnung im Kristallgitter und den Gaseinbau zurückzuführen (s.3.1 u. 3.2). Lark-Horowitz (Lit.17) fand an seinen Schichten μ -Werte zwischen 1 und 50 (cm^2/Vsec).

Der Hallkoeffizient wird um den Faktor 800 kleiner und als Folge davon erhöht sich die Defektelektronenkonzentration ebenfalls um den Faktor 800. Durch das Aufdampfen entstehen im Germanium mehr Ladungsträger, die sich bei der Messung der Hallspannung bemerkbar machen.

Die Defektelektronenbeweglichkeit erniedrigt sich nur um den Faktor 8, da die Leitfähigkeit größer und der Hallkoeffizient kleiner wird.

Die Tatsache, daß sich die Eigenschaften des kompakten von denen des aufgedampften Materials beträchtlich unterscheiden, wird von mehreren Autoren berichtet (Lit.21,22). Es handelt sich hierbei um aufgedampfte Metalle, bei denen sich ein Faktor von 10 bis 50 für die Leitfähigkeit ergibt, da diese aufgedampften Schichten porös sind. Trotz dieses

großen Rauheitsfaktors werden ganz spezielle Vorstellungen über die Art der Chemisorption von Gasen an diesen porösen Metallschichten entwickelt.

Versuche mit p-Germanium von $\delta = 10(\Omega\text{cm})^{-1}$ führten zu Germaniumschichten mit einer Defektelektronenkonzentration $n_p \sim 10^{19} (N_p/\text{cm}^3)$.

Die Hallspannung war hier natürlich kleiner als bei p-Germanium mit $\delta = 0,06(\Omega\text{cm})^{-1}$, so daß im wesentlichen nur letzteres verdampft wurde.

Auch durch das Verdampfen von n-Germanium erhält man p-leitende Schichten. Von einer zusätzlichen n-Dotierung wurde Abstand genommen, weil dadurch die Verhältnisse zu kompliziert geworden wären.

Eine zusammenfassende Darstellung der elektrischen Eigenschaften dieser aufgedampften Schichten befindet sich in Tab. 6.

Tabelle 6

Elektrische Eigenschaften der aufgedampften Germaniumschichten

T (°C)	$10^3/T$ (1/°K)	R (Ω)	U_H (μV)	i (mA)	δ ($\frac{1}{\Omega\text{cm}}$)	R_H ($\frac{\text{cm}^3}{\text{Asec}}$)	R_p ($\frac{\text{cm}^2}{\text{Vsec}}$)	n_p · 10 ¹⁸
x 482	1,32	2534	100	2,32	11,05	0,656	6,17	11,21
478	1,33	2525	102	2,33	11,09	0,667	6,29	11,02
x 452	1,37	2715	100	2,15	10,32	0,708	6,22	10,40
447	1,39	2745	97	2,14	10,20	0,691	5,99	10,65
406	1,47	2992	100	1,96	9,37	0,777	6,20	9,47
358	1,58	3277	100	1,80	8,55	0,846	6,16	8,69
266	1,84	3795	125	1,55	7,38	1,229	7,71	5,99
185	2,18	4331	130	1,36	6,47	1,457	8,02	5,05
24	3,37	5771	130	1,00	4,85	1,980	8,17	3,72

$d = 5000\text{\AA}$

x = Diese Werte wurden später ermittelt.

In Abb. 11 ist der Logarithmus der Leitfähigkeit und des Hallkoeffizienten gegen $1/T(^{\circ}\text{K})$ aufgetragen.

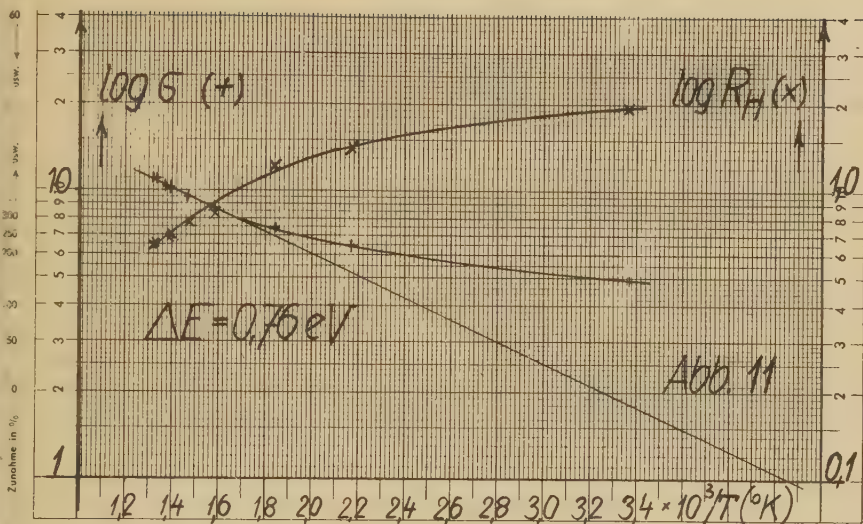
Das Germanium befindet sich ab ca. 300° im Eigenleitungsast. Der Wert für die Aktivierungsenergie stimmt mit Literatur-Werten von 0,72 - 0,75 eV gut überein.

3.9 Die Auswertung der Versuche

3.91 Die Berechnung der Defektelektronenkonzentrationsänderung

Die Defektelektronenkonzentration n_0 bei einer Leitfähigkeit δ_0 bei der auch gleichzeitig die Hallspannung gemessen wurde, ergibt sich zu (s.3.6):

$$n_0 = \frac{\delta_0}{e \cdot R_p} \quad (8a)$$



Da μ_p konstant ist (s.3.7), können wir aus der Leitfähigkeitsänderung die Änderung der Defektelektronenkonzentration berechnen.

$$\sigma_0 = \frac{1}{q \cdot R_0} \quad (4a)$$

Wir substituieren nun (4a) in (8a) und erhalten:

$$n_0 = \frac{1}{q \cdot e \cdot \mu_p} \cdot \frac{1}{R_0} \quad (23).$$

Wir fassen alle konstanten Größen in C zusammen:

$$n_0 = C \cdot \frac{1}{R_0} \quad (24) \quad \text{wobei} \quad C = \frac{1}{q \cdot e \cdot \mu_p} \quad \text{ist.}$$

Für einen Widerstand R_1 (bei gleicher Temperatur) ergibt sich n_1 zu:

$$n_1 = C \cdot \frac{1}{R_1} \quad (24a),$$

da μ_p konstant ist (s.3.7).

Wir können also bei konstantem μ_p die Änderung der Elektronenkonzentration (Δn) bequem aus den gemessenen Widerständen (R_0, R_1) berechnen.

n_0, R_0 Anfangswerte

n_1, R_1 Endwerte

$$n_0 = C \cdot \frac{1}{R_0} \quad (24) \quad \text{und} \quad n_1 = C \cdot \frac{1}{R_1} \quad (24a).$$

Δn ergibt sich zu:

$$\Delta n = n_0 - n_1 = C \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_1} \right) = \frac{C(R_1 - R_0)}{R_0 R_1} \quad (25)$$

Die relative Defektelektronenkonzentrationsänderung $\frac{\Delta n}{n_0}$ ergibt sich zu:

$$\frac{\Delta n}{n_0} = \frac{C \cdot (R_1 - R_0) \cdot R_0}{R_0 \cdot R_1 \cdot C} = \frac{(R_1 - R_0)}{R_1} = \frac{\Delta R}{R_1} \quad (26)$$

$$\Delta n = n_0 \cdot \frac{\Delta R}{R_1} \quad (26a)$$

Die Änderung der Defektelektronenkonzentration (Δn) ist also der gemessenen Widerstandsänderung (ΔR) proportional. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß ein zu hoher Widerstand und eine zu geringe Hallspannung gemessen werden, da die Schichten keine einheitliche Schichtdicke besitzen (s.3.4 und 3.6). Die relativen Änderungen bleiben dadurch jedoch unbeeinflusst.

3.92 Die Anzahl der chemisorbierten Moleküle

Wir berechnen zunächst, wieviele Moleküle sich in 1000ccm bei 25°C beim Druck von 1 Torr befinden.

$$N_{25} = \frac{L}{M \cdot p} \quad (27)$$

N_{25} = Anzahl der Moleküle bei 25°C M = Molvolumen bei 25°C

L = Loschmid'sche Zahl p = 760 Torr

$$N_{25} = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{24,5 \cdot 760} = 3,22 \cdot 10^{19} \text{ Moleküle bei } 1000\text{cm}^3 \text{ und } 1 \text{ Torr.}$$

In einem Volumen von 360 cm³ befinden sich bei 25°C und einem Druck von 1 Torr 1,16 · 10¹⁹ Moleküle. Es sind also bei unseren Vakuumbedingungen ($p < 10^{-6}$ Torr) höchstens noch 1 · 10¹³ Restgasmoleküle vorhanden.

Die Adsorptionsversuche wurden jedoch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. In Tabelle 7 sind Werte für die Anzahl der in der Apparatur vorhandenen Moleküle bei verschiedenen Temperaturen und einem Druck von 1 Torr angegeben. Für diese Werte ist angenommen, daß im gesamten Reaktionsgefäß von 300 cm³ diese mittlere Temperatur herrscht, während sich der Gaseinlaßteil (60 ccm) auf Raumtemperatur befindet.

Tabelle 7

Mittlere Temp.	$T_m (^{\circ}\text{C})$	-100	-50	0	+25	+50	+100	+150	+200	+250
Anzahl der Moleküle	$N_T \cdot 10^{18}$	18,7	14,9	12,7	11,6	10,7	9,30	8,46	7,35	6,63

Die Anzahl der adsorbierten Moleküle ergibt sich für die einzelnen Versuche zu:

$$N_a = N_T \cdot \Delta p \quad (28)$$

N_a = Anzahl der adsorbierten Moleküle Δp = Druckabfall

N_T = Apparaturkonstante aus Tabelle 7

Wir befinden uns leider in der unglücklichen Lage, daß ausser der Germaniumschicht, an der die elektrischen Messungen erfolgen, noch Germanium in der Apparatur von der Herstellung her vorhanden ist. Die geometrische Oberfläche der Glasblende (s.Abb.2) beträgt 60 cm^2 .

3.93 Die Berechnung der Defektelektronenbeanspruchung

Wir wollen noch berechnen, wieviele Löcher pro Molekül entzogen oder geliefert werden.

Wenn man ΔR vs Δp aufträgt, bekommt man eine Gerade. Im linearen Teil der Geraden läßt sich berechnen, wieviele Defektelektronen pro Gasmolekül beansprucht werden.

In die Rechnung für Δn (s.3.91) gehen nur $5,1 \text{ cm}^2$ (s.3.6) der gesamten Fläche des aufgerauhten Glaseinsatzes von $10,8 \text{ cm}^2$ ein.

Die Fläche der Glasblende, die auch mit Germanium bedeckt ist (s.Abb.2), beträgt 60 cm^2 .

Wir müssen nun annehmen, um rechnen zu können, daß jeder Quadratzentimeter der Makrooberfläche, die mit Germanium bedeckt ist, im Durchschnitt gleichviele Moleküle chemisorbiert.

Der gesamte Druckabfall erfolgte bei einer Germaniumoberfläche von 71 cm^2 . Die Elektronenkonzentration konnte jedoch nur von $5,1 \text{ cm}^2$ Germanium des bedampften Glaseinsatzes von $10,8 \text{ cm}^2$ gemessen werden.

Wenn wir den gesamten Druckabfall Δp mit $(71:5,1) = 14$ dividieren, bekommen wir die Anzahl der adsorbierten Moleküle, für welche die Defektelektronenkonzentrationsänderung Δn gemessen wurde.

Wir vergleichen nun die elektrischen Messungen mit den Druckmessungen und erhalten daraus die Defektelektronenbeanspruchung E .

$$E = \frac{\Delta n \cdot 14}{\Delta p} \quad (\text{Löcher/Gasmolekül}) \quad (29)$$

Gleichung (29) gibt je nach Vorzeichen an, wieviele Defektelektronen pro adsorbiertes Gasmolekül entzogen oder geliefert werden. Diese Rechnung gilt für die Germaniumoberfläche von $5,1 \text{ cm}^2$, für welche auch n_p gemessen wurde.

Wir berechnen zunächst alle unsere Versuchsergebnisse formal nach Gleichung (29) für die angegebenen Zeiten während der Chemisorption. Der Absolutwert dieser formalen Rechnung kann aus den in 3.91 u. 3.92 angegebenen Gründen ein anderer sein, weshalb wir den berechneten E -Werten keine große Bedeutung beimessen. Die relativen Änderungen der E -Werte während der Chemisorption werden dadurch jedoch nicht beeinflusst.

3.94 Die Reaktionsordnung der Chemisorption

Wir wollen nun die zeitliche Änderung der Elektronenkonzentration genauer untersuchen.

n_0 sei die Elektronenkonzentration vor Beginn der Gasadsorption
 n_t " " " " zur Zeit t " "
 n_c " " " " am Ende " "

Die Höchstzahl der Chemisorptionskomplexe, die bei der jeweiligen Gaszugabe gebildet werden können, beträgt $(n_0 - n_c)$.

Die Zahl der zur Zeit t bereits gebildeten Chemisorptionskomplexe ist $(n_0 - n_t)$.

Es können also noch $(n_0 - n_c) - (n_0 - n_t) = (n_t - n_c)$ Komplexe gebildet werden.

Wenn die Chemisorption nach einer Reaktion 1. Ordnung abläuft, gilt:

$$\log (n_t - n_c) = -k_1 \cdot t + \text{const.} \quad (30)$$

Für eine Reaktion 2. Ordnung gilt:

$$\frac{1}{(n_t - n_c)} = k_2 \cdot t + \text{const.} \quad (31)$$

Nach Absatz 3.7 bleibt die Defektelektronenbeweglichkeit innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

Wir können nun wieder wie in Absatz 3.91 abgeleitet wurde, $(n_t - n_c)$ durch $(R_c - R_t)$ ersetzen.

Für eine Chemisorption, die nach 1. Ordnung abläuft, gilt:

$$\log (R_c - R_t) = -k_3 \cdot t + \text{const.} \quad (30a)$$

Für eine Reaktion 2. Ordnung ergibt sich:

$$\frac{1}{(R_t - R_c)} = k_4 \cdot t + \text{const.} \quad (31a)$$

Die Auswertung geschieht sowohl nach den Formeln (30) und (31) als auch nach (30a) und (31a).

Wir wollen jedoch aus dieser so ermittelten Ordnung der Chemisorption keine weitreichenden Folgerungen über ihren Mechanismus ziehen.

3.95 Die Elovich-Gleichung

Elovich (Lit.28) stellte die Gleichung auf:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = a \cdot e^{-\alpha t} \quad (32)$$

oder in integrierter Form:

$$\Delta n = \frac{1}{\alpha} [\ln(t + k) - \ln t_0] \quad (33)$$

Es bedeuten hierbei:

Δn = Anzahl der pro cm^2 zusätzlich adsorbierten Moleküle,

a = anfängliche Chemisorptionsgeschwindigkeit,

α = Konstante mit der Dimension cm^2 Oberfläche pro Molekül.

Auch hier ist Δn wieder der Widerstandsänderung proportional (s.3.91), so daß wir schreiben können:

$$\Delta R_{\alpha}^{-1} [\ln(t + k) - \ln t_0] \quad (33a)$$

Die Meßpunkte werden entweder nach (33) oder (33a) ausgewertet.

Die Elovich-Gleichung wird häufig erfüllt, doch lassen sich aus ihr meistens keine weiteren Schlüsse ziehen.

3.10 Meßgenauigkeit und Fehlerbetrachtung

Der größte Meßfehler entsteht bei der Ermittlung der Schichtdicke. Alle übrigen Mißfehler sind wesentlich kleiner.

Die optische Bestimmung ist zwar auf $\pm 50\%$ genau, doch kann dadurch ein großer Fehler entstehen, daß die Schichtdicke an den Quarzplättchen gemessen werden mußte (s.3.3). Bei der Bedampfung mit den Quarzplättchen hatten die Schichten einen höheren Widerstand, da die Stellen, an denen sich die Plättchen befanden, nicht mitbedampft wurden. Je nach Lage und Größe des Plättchens wurde dann der Widerstand der gesamten Fläche zurückberechnet. Diese Korrekturwerte betrugen 10 - 20% des gemessenen Widerstandes. Die maximale Unsicherheit bei dieser Rückberechnung betrug $\pm 5\%$ des Gesamtwiderstandes.

Der größte Meßfehler ist durch die Schichtdickenbestimmung gegeben und beträgt $\pm 5\%$. Diese Unsicherheit geht in alle Berechnungen ein, in denen die Schichtdicke enthalten ist.

Die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung der Defektelektronenkonzentration, die sich jedoch nicht beseitigen läßt, besteht in der Rauigkeit der Unterlage, worauf in den Punkten 3.4, 3.6 und 3.91 bereits genauer eingegangen wurde. Der Absolutwert der Defektelektronenkonzentration unserer Schichten kann dadurch kleiner sein als der berechnete Wert.

Bei der Bestimmung der Anzahl der chemisorbierten Moleküle aus dem Druckabfall besteht die Unsicherheit darin, daß man nicht genau weiß, wieviel Moleküle auf der Kondensationsfläche chemisorbiert werden.

Wir führen deshalb die in 3.92 und 3.93 geschilderte Rechnung formal durch, ohne aus den so gewonnenen Ergebnissen genaue Vorstellungen über die Art der Bindungen bei der Chemisorption abzuleiten.

4. Gasbehandlung der Germaniumschichten

4.1 Versuchsdurchführung

Vor dem Aufdampfen wurde der Hahn H3 geschlossen und die mit Hähnen verschließbaren Kühlfinger des Gaseinlaßteiles wurden mit flüssiger Luft gekühlt (s. Abb.1). Der Druck des Gases wurde zunächst im Gaseinlaßteil gemessen, Hahn H2 geschlossen und H3 geöffnet. Das Gas gelangte in das Reaktionsgefäß und an die Germaniumschicht. Es wurden der elektrische Widerstand, Druck und Temperatur gleichzeitig gemessen; zunächst alle 15", nach 60" nur noch jede Minute. Die gleichzeitige Messung des Halleffekts wurde meistens nur bei Raumtemperatur vorge-

nommen, da die Temperaturerniedrigung der Schicht durch Wärmeleitung des Gases nicht genau gemessen werden konnte. Ausserdem beanspruchten die Halleffektmessungen längere Zeit, da sowohl der Strom als auch das Magnetfeld umgepolt werden mußten und das Galvanometer eine Schwingungsdauer von 15 Sekunden besaß.

Nach erfolgter Adsorption wurde Hahn H2 geöffnet und das Gas abgepumpt, wobei gleichzeitig wieder Widerstand, Druck und Temperatur bestimmt wurden.

4.2 Regenerierung

Bei der Adsorption eines Gases ändert sich der elektrische Widerstand der Schicht irreversibel. Diese Widerstandsänderung läßt sich durch Aufheizen auf 500°C rückgängig machen, wenn die Adsorption bei Raumtemperatur erfolgte. Bei einer Adsorption von O_2 bei erhöhter Temperatur blieb ein Teil der Widerstandsänderung erhalten. Auch die Zugabe von H_2 bei 500° hatte keinen Einfluß. In solchen Fällen gelang es durch eine chemische Reaktion (s.6.3), den ursprünglichen Widerstand wieder herzustellen. Trotzdem ließen sich manchmal geringe Veränderungen nicht mehr rückgängig machen. Durch ihren Widerstand unterschieden sich diese Schichten nach verschiedener Vorbehandlung nicht, jedoch nimmt ihr Adsorptionsvermögen ab ("Sintern!").

Ähnliche Befunde berichten alle Autoren, die sich mit Leitfähigkeitsmessungen (Lit.35,41,44,46,47) und der Gasadsorption (Lit.36,37,43,45) an Germanium beschäftigten.

Wenn man nur auf 300°C aufheizte, trat auch schon teilweise eine Regenerierung ein (Lit.33). Die Vorgänge, die sich hier im einzelnen genauer abspielen, sind unbekannt, doch scheint das flüchtige GeO die Ursache zu sein. Bei volumetrischen Messungen an Germaniumpulver, das auf verschiedene Arten hergestellt wurde (Lit.43,45) ist bei Temperaturen bis 425°C noch keine Wiederherstellung der Adsorptionsfähigkeit festzustellen. Erst bei Temperaturen von $475^{\circ} - 625^{\circ}\text{C}$ (Lit.45) wird das Adsorptionsvermögen teilweise wieder hergestellt. Ein Nebeneffekt ist hierbei, daß das Germaniumpulver zusammensintert und die Oberfläche kleiner wird, wobei sich ein braunes Pulver (GeO_2) an der kältesten Stelle niederschlägt (Lit.41,43,45). Zu diesen sich teilweise widersprechenden Befunden ist zu bemerken, daß man die verschiedenen Methoden nicht ohne weiteres miteinander vergleichen darf, da sich die Germaniumoberflächen bei diesen Versuchen sehr voneinander unterscheiden. Bei Versuchen mit Germanium, das vorher geätzt worden war, was bei den elektrischen Messungen immer der Fall war, ist die Oberfläche oxydiert (Lit.52,57,58)! Wenn diese Schicht durch Ionenbombardement (Lit.35,46) beseitigt ist, findet man die Regenerierung. Ausserdem handelt es sich

bei den elektrischen Messungen um Oberflächen von nur einigen cm^2 , während bei volumetrischen Messungen die Oberflächen einige $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ besitzt.

4.3 Reinigung der Gase

Die Reinheit der Gase wurde noch mit einem Massenspektrometer der Fa. CEC Typ 21-611 untersucht.

Das Wasser wurde eingefroren und das Restgas abgepumpt.

Das Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und durch einen Trockenturm, der mit KOH gefüllt war, geleitet und anschliessend ausgefroren, wobei das Restgas abgepumpt wurde.

Die Ameisensäure (99,9 % Fa. Koepp-Oestrich) wurde ausgefroren und das Restgas abgepumpt. Als Vorsorge gegen den etwaigen Zerfall am Licht wurde das Gefäß mit schwarzem Papier umwickelt.

Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen, wobei vorhandenes Wasser mit flüssiger Luft oder Stickstoff ausgefroren wurde. Im Massenspektrometer erschien noch etwas Stickstoff, was sich bei uns aber nicht störend bemerkbar machte.

Helium und Argon (nachgereinigt) wurden ohne weitere Reinigung Bomben entnommen und in kleine Kolben abgefüllt.

Im Wasserstoff (nachgereinigt) liessen sich im Massenspektrometer keine anderen Gase mehr nachweisen.

Der Stickstoff wurde uns von Herrn v. Ammon freundlicherweise aus seiner BET-Apparatur zur Verfügung gestellt. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung stellte sich heraus, daß er noch etwas Sauerstoff enthielt (s. Abb. 17).

Das Kohlenmonoxyd wurde aus H_2SO_4 und HCOOH hergestellt (Lit. 29) und anschließend durch Ba(OH)_2 und H_2SO_4 geleitet. Vor dem Kolbeneinlaß waren noch zwei Kühlfallen angebracht. Die Massenspektrometeruntersuchung ergab Spuren von Sauerstoff.

Das Kohlendioxyd wurde aus Trockeneis hergestellt. Das Trockeneis wurde bei -196°C eingefroren, abgepumpt und dann auf -78°C erwärmt. Dieser Zyklus wurde dreimal wiederholt. Bei -78°C wurden dann einige Torr entnommen. Im Massenspektrometer waren Spuren von O_2 zu erkennen.

Das Äthylen wurde uns von Herrn Mutzbauer zur Verfügung gestellt. Bombenäthylen wurde etliche Male umkondensiert und anschliessend noch über einen Gasreinigungskatalysator geleitet (Lit. 30). Die massenspektrometrische Untersuchung ergab nur noch etwas Äthan.

4.4 Die Gase He, Ar, H₂, N₂, CO, CO₂, C₂H₄ bei Temperaturen von -196° bis +500°C

4.41 -196°C

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse sämtlicher Versuche mit diesen Gasen zusammengefaßt.

Tabelle 8 Nicht adsorbierte Gase:

Temp. (0°C)	Bemerkun- gen	He	Ar	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₄
	± ΔR	+	+	+	+	+	/	/
-196°C	reversibel	völlig	völlig	völlig	völlig	völlig	/	/
und -78°C	Adsorption	o	o	o	o	o	/	/
	± ΔR	o	o	o	o	o	o	o
+25°C	Adsorption	o	o	o	o	o	o	o
bis 500°C								

Nur bei tiefen Temperaturen tritt eine Widerstandserniedrigung ein, die aber durch Abpumpen des Gases rückgängig gemacht werden kann. Aus Platzgründen werden Kurven (s. Abb. 12, 13) nur für die beiden Gase H₂ und He gezeichnet, da sich Ar, N₂ und CO analog verhalten.

In Tabelle 9 sind einige Messungen mit Wasserstoff zusammengefaßt. Aus der Tabelle kann man entnehmen, daß sich die Germaniumschichten immer gleich verhalten, ob sie mit O₂ bedeckt sind oder nicht. R₀ bedeutet den Anfangswiderstand, R_M den Widerstand bei Gasfüllung des Reaktionsgefäßes nach 3 bis 10 Minuten und R_E den Widerstand der Schicht nach dem Abpumpen des Gases. Der Anfangswiderstand R₀ bleibt innerhalb der gleichen Meßreihe konstant.

In Abb. 12 sind die Versuche a, b, c, d der Tab. 9 gezeichnet. Bei dieser Widerstandserniedrigung ist kein Druckabfall des Gases nach 15 - 30" und auch später festzustellen. Innerhalb dieser Anfangsperiode von 0 bis 30" stellt sich im Pirani-Wanometer erst das neue Druckgleichgewicht ein, so daß die Druckmessungen, die innerhalb dieser Zeit notiert wurden, ungenau sind. In Versuch Nr. 3 der Tab. 9 wurden die Zuleitungen bei Wasserstoff-Füllung mit einer Funkenpistole abgesprüht, wobei eine irreversible Widerstandserhöhung eintritt.

Aus den Kurven a, b, c, d der Abb. 12 kann man die Abhängigkeit der Widerstandsänderung vom Druck des eingelassenen Gases gut erkennen.

In Tabelle 10 sind die Versuche mit Helium zusammengestellt.

Tabelle 9

H_2 bei $-196^\circ C$

Bemerkungen	Vers. Nr.	R_o (Ω)	$p \cdot 10^{-3}$ (Torr)	R_M (Ω)	R_E (Ω)	$R_o - R_M$ (Ω)	$\frac{R_o - R_M}{R_o}$ (%)
Schicht nicht mit O_2 bedeckt	a+	8660	7,4	8624	8659	- 34	- 4,05
	b+	659	5,0	637	657	- 20	- 2,31
	c+	657	15,0	613	658	- 45	- 5,20
	d+	658	36,0	563	657	- 94	-10,85
nach 24 ^h (O_2 bedeckt)	e	10249	24,0	10161	10255	- 94	- 9,18
	f	255	11,0	206	245	- 39	- 3,81
	g	245	5,0	215	244	- 29	- 2,83
	h	244	0,1	235	243	- 8	- 0,78
neue Schicht (O_2 bedeckt)	1	14630	185,0	14260	14650	-380	-26,6
	2	650	34,0	430	670	-230	-15,7
	3	x670	9,0	600		(- 75)	(- 5,07)
				x800	880		
	4	x840	1,8	830	850	- 15	- 1,01
	5	850	29,0	650	860	-205	-13,8
	6	860	7,2	790	870	- 75	- 5,05
bei 500° re- generiert	7 } 11 }	O_2 -Behandlung bei -196° s. Tab. 12					
nicht mit O_2 bedeckt	12	13390	37	13200	13410	-200	-14,9
	13 } 18 }	O_2 -Behandlung bei -196° s. Tab. 12					
	19	13580	52	13345	13590	-240	-17,7
	20	x550	15	440		(- 95)	(- 6,14)
				x660	760		
	21	O_2 -Behandlung bei -196° s. Tab. 12					
nach 24 ^h nochmals gemessen	22	14560	40	14320	14570	-245	-16,8
	23	570	11	500	590	- 80	- 5,50
	24 } 27 }	O_2 -Behandlung bei -196° s. Tab. 12					

x = mit Funkenpistole abgesprüht + = Kurven in Abb.12 gezeichnet

R_o = Anfangswiderstand

R_M = Widerstand bei Gasfüllung nach 3 - 10'

R_E = Widerstand nach dem Abpumpen des Gases

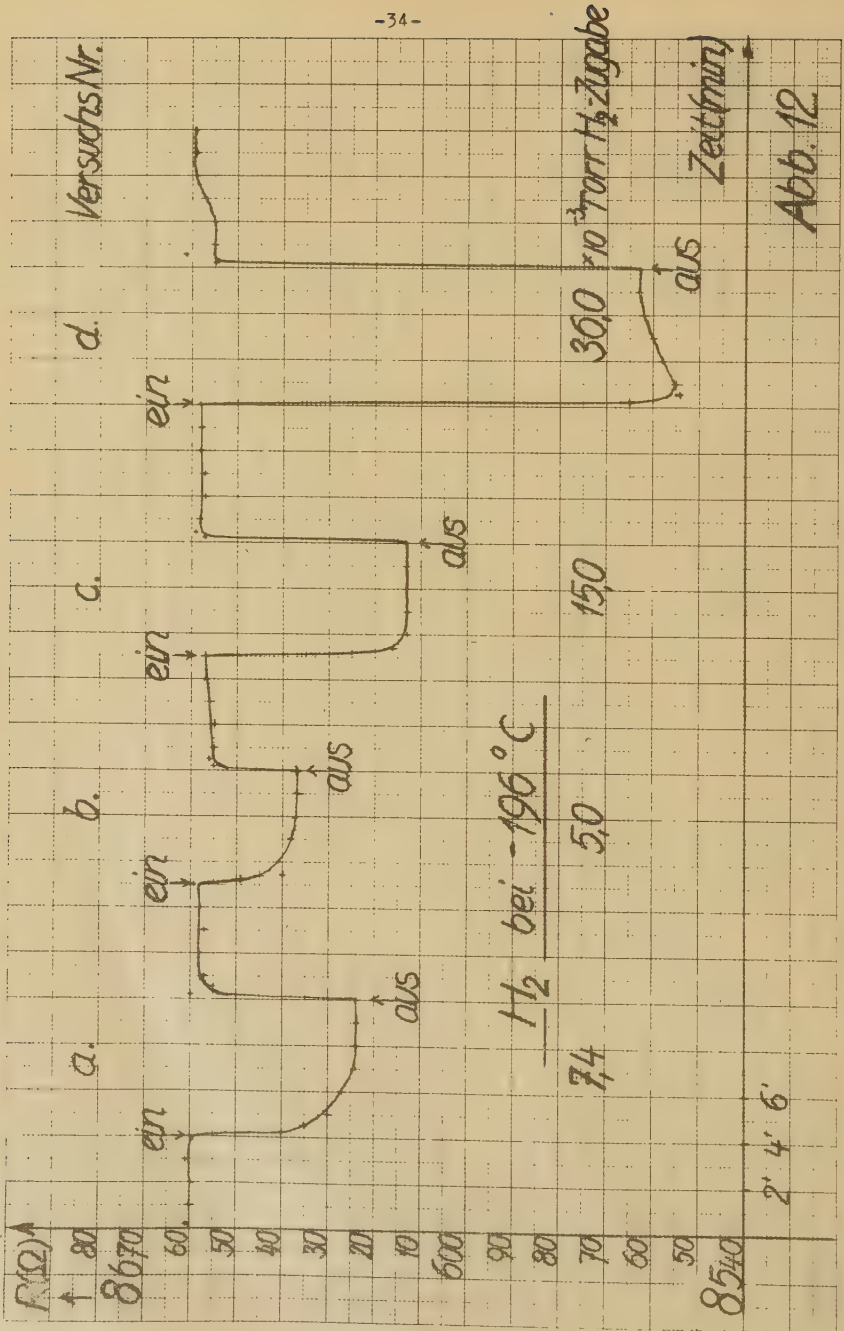


Tabelle 10

He bei -196°

Bemerkungen	Vers. Nr.	R_A (Ω)	Druck $\cdot 10^{-3}$ (Torr)	R_M (Ω)	R_E (Ω)	$R_A - R_M$ (Ω)	$\frac{R_A - R_M}{R_A}$ (%)
Schicht nicht mit O_2 bedeckt		6644	112	6572	6643	-70	-10,60
		643	44	584	638	-54	- 8,46
		638	26	599	640	-38	- 5,73
nach 24^h gemessen	1+	7110	11	7088	7133	-25	- 3,51
	2+	113	66	7039	7112	-73	-10,3
	3+	112	34	7060	7116	-56	- 7,87
	4+	116	16	7087	7120	-33	- 4,64

kein Druckabfall während der Messung

+ = Kurven in Abb.13 gezeichnet

Es ergibt sich wieder das gleiche Verhalten wie bei Wasserstoff.

Die Versuche Nr. 1 - 4 sind in Abb.13 gezeichnet. Die Kurven besitzen das gleiche Aussehen wie in Abb.12 bei einer Wasserstoffzugabe. Auch hier ist die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der Gaszugabe zu sehen.

Zur Erklärung für dieses Verhalten wurde nun in Abb.14 $\Delta R/R_0$ (%) gegen die Druckzugabe aufgetragen. Meßpunkte für die Gase H_2 , He, Ar und O_2 (siehe 4.61) sind eingezeichnet.

Bei der beobachteten Widerstandserniedrigung dürfte es sich um einen reinen Temperatureffekt handeln, der durch die Wärmeleitung des vorhandenen Gases bedingt ist. Schon einige 10^{-3} Torr H_2 rufen eine Widerstandserniedrigung in der Größenordnung %o hervor.

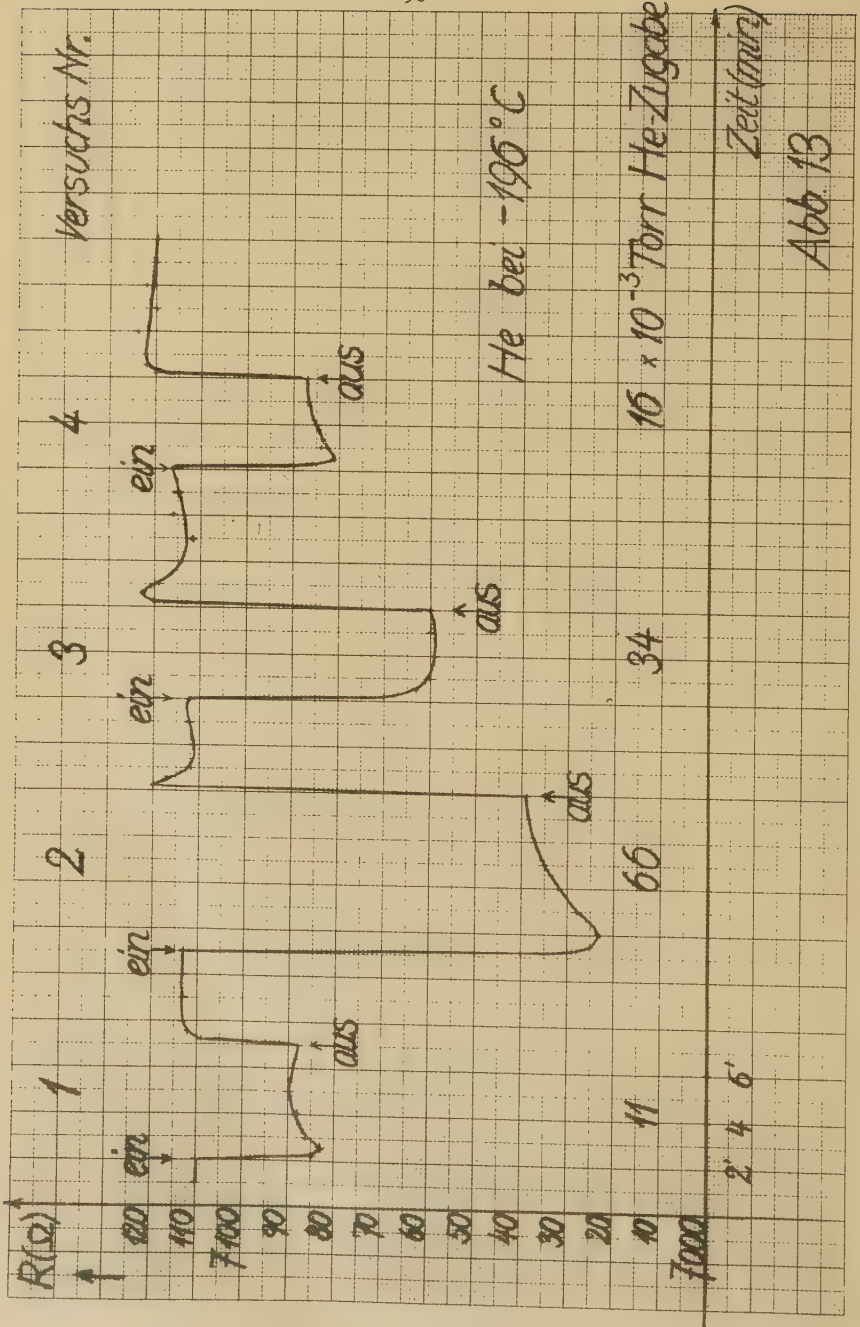
Bei Argon war nie eine grössere Widerstandserniedrigung als 3 %o zu erreichen. Es mag vielleicht noch eine geringe physikalische Adsorption in den ersten 30 Sekunden vorhanden sein, doch konnten wir diese Adsorption nicht messen, da sie für unsere Meßgeräte zu schnell verläuft.

4.42 $-78^{\circ}C$

Bei dieser Temperatur ergibt sich das gleiche Verhalten wie bei -196° , nur sind jetzt die Widerstandsänderungen wesentlich geringer. Aus Platzgründen werden keine Tabellen und Kurven gebracht.

4.43 $+25^{\circ}C$ Raumtemperatur

In Abb. 15 ist eine Wasserstoffzugabe von $2,7 \cdot 10^{-2}$ Torr gezeichnet, wobei sich der Widerstand um 1 %o erhöht. Diese Widerstandsänderung ist aber nicht auf den Wasserstoff zurückzuführen, sondern auf das



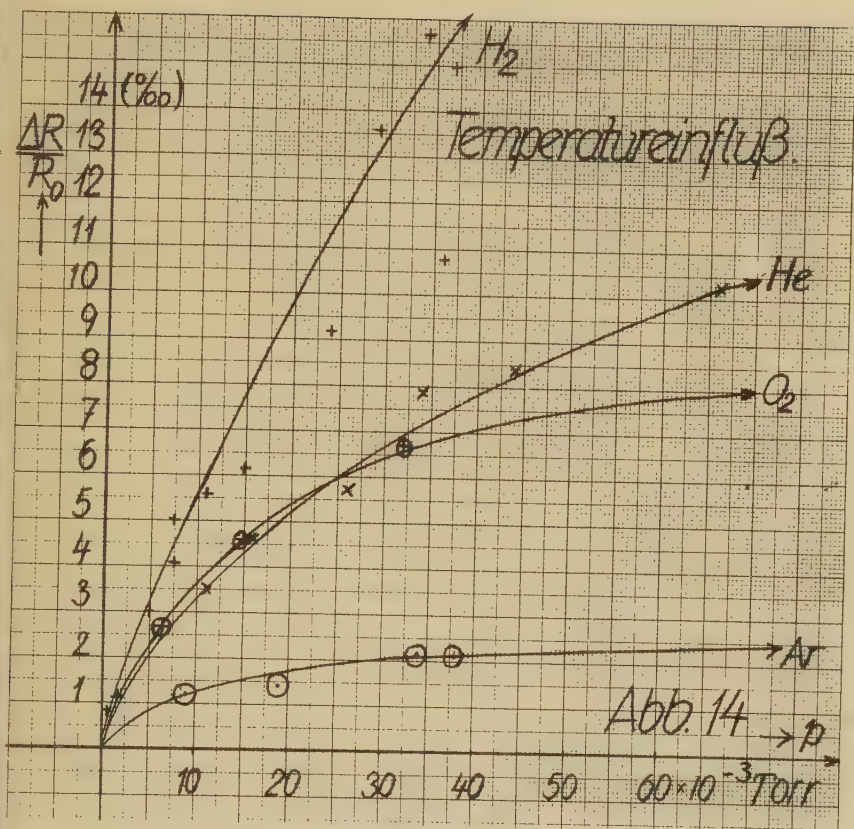


Abb. 14

Bewegen des Hahnes H_2 , durch das am Hahn adsorbierte Gase desorbieren können (s. Abb. 2), wie man aus dem weiteren Verlauf der gezeichneten Kurve sieht. Hier wurden nämlich die Diffusionspumpen vom Reaktionsgefäß getrennt, wobei sich dieselbe Kurve wie bei der H_2 -Zugabe ergibt. Nur am Anfang ändert sich der Widerstand, nach zwei Minuten bleibt er konstant. Wenn man die Pumpen wieder mit dem Reaktionsgefäß verbindet, bekommt man eine kleine Widerstandserniedrigung, weil jetzt die vom Hahn H_2 desorbierten Gase wieder abgepumpt werden.

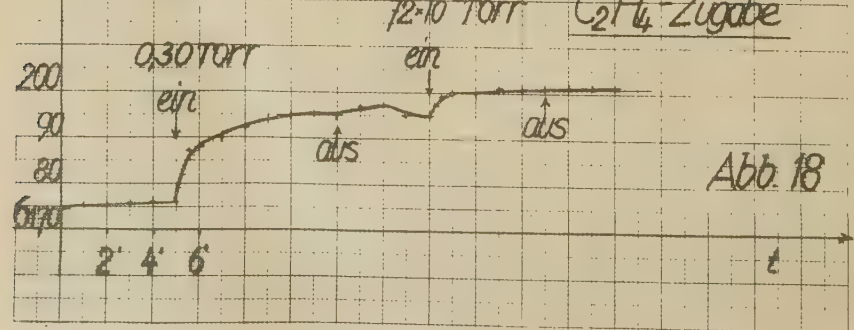
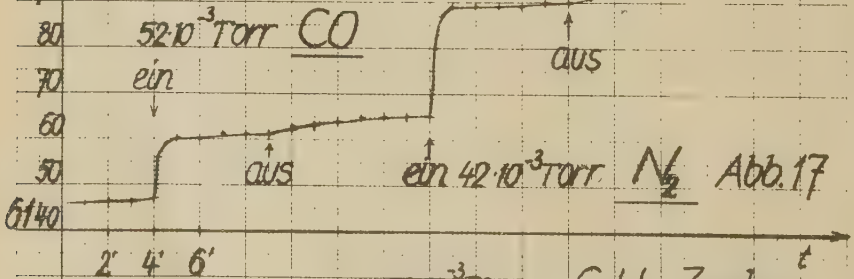
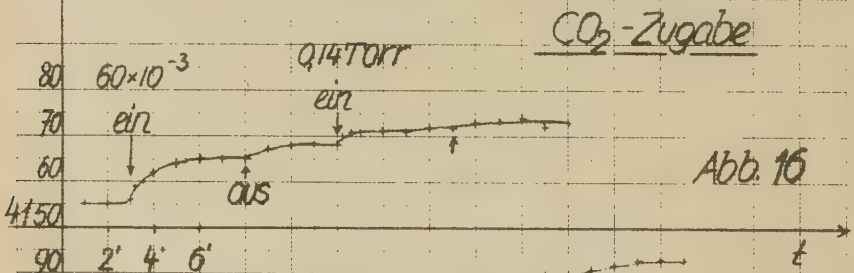
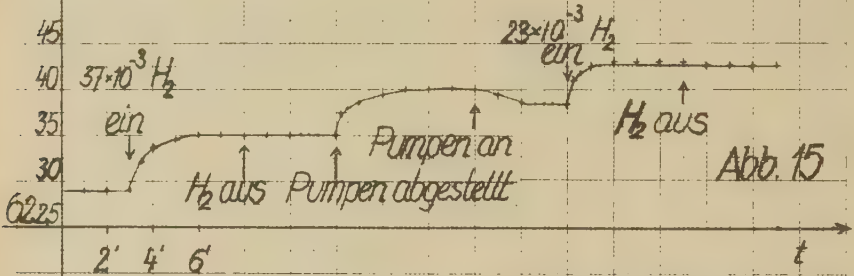
Kurven für He und Ar wurden nicht gezeichnet, da die Widerstandsänderung unter 1 % bleibt.

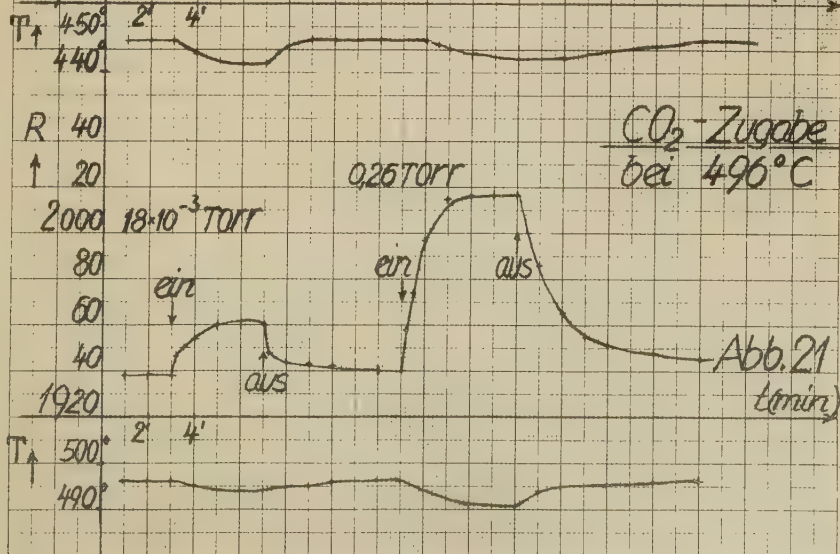
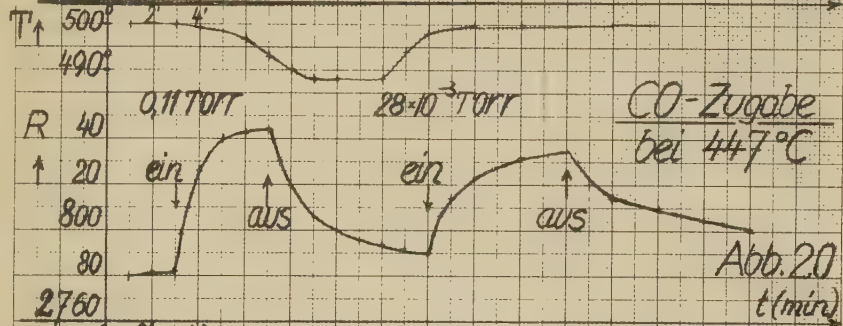
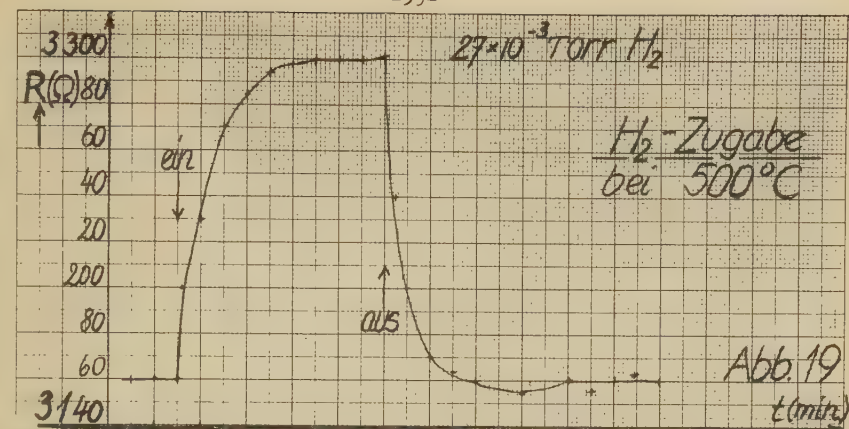
In Abb. 16 wurde CO_2 zugegeben. Auch hier tritt eine Widerstandserhöhung ein, die sich innerhalb der Fehlergrenzen bewegt. Beim Auspumpen des Gases erhöht sich der Widerstand noch geringfügig, was auf

R (Ω)

Das Gasen der Apparatur
und H_2 -Zugabe.

23,6°C





das Durchpumpen neuen Gases zurückzuführen ist. Spuren von O_2 sind vorhanden, die den Widerstand erhöhen können (s.4.3).

Abb.17 zeigt eine CO - und eine N_2 -Zugabe.

Auch CO wird nicht adsorbiert und zeigt keine große Widerstandserhöhung. Sie liegt zwar 1 % über der Fehlergrenze, doch liessen sich auch im Massenspektrometer Spuren von O_2 nachweisen (s.4.3).

Bei der N_2 -Zugabe erhöht sich der Widerstand um 4 %. Dies ist auf den restlichen Sauerstoff zurückzuführen, der noch vorhanden war und der mit dem Massenspektrometer nachgewiesen wurde (s.4.3). Wenn man den Sauerstoff durch einen glühenden Molybdän- oder Wolframdraht entfernt (s.4.7), ruft der Stickstoff keine Widerstandserhöhung mehr hervor.

In Abb.18 wurde Äthylen zugegeben. Bei der ersten Zugabe von 0,3 Torr erhöht sich der Widerstand um 3 %, doch ist dieser Anstieg vermutlich durch noch vorhandene Verunreinigungen bedingt (s.4.3). Wenn man weniger Äthylen zugibt, bleibt die Widerstandserhöhung innerhalb der Fehlergrenzen.

4.44 Bis 500°C

Bei 500° werden wieder nur einige Kurven gezeichnet. Die Kurven für Ar, He und N_2 sind den gezeichneten ähnlich.

In Abb.19 wurde Wasserstoff zugegeben. Es wurden hier Druck und Temperatur als Funktion der Zeit aufgetragen.

Es ist keine Adsorption festzustellen, doch ändert sich der Widerstand beträchtlich. Der Grund ist in der Temperaturniedrigung durch die Wärmeleitung des Wasserstoffs zu suchen. Die Temperatur erniedrigt sich von 500° auf 488° (s.Abb.19). In 3 - 4 Minuten nach dem Auspumpen des Gases ist der Anfangsdruck- und Widerstand wieder erreicht.

Bei 447°C erfolgte in Abb.20 die Zugabe von CO. Auch hier wurden wieder R und p vs t aufgetragen. Hier gilt dasselbe wie bei der Wasserstoffzugabe, mit der kleinen Einschränkung, die wir auch bei 25°C gemacht hatten: Es sind noch Spuren von O_2 vorhanden und daher bleibt eine gewisse Widerstandserhöhung bestehen.

Die Abb.21 zeigt eine CO₂-Zugabe bei 496°C. Hier wurden ebenfalls R und p vs t aufgetragen. Auch hier gilt dasselbe wie bei der Wasserstoffzugabe. Die kleine irreversible Widerstandserhöhung ist auf Spuren von O_2 zurückzuführen.

4.5 Die Chemisorption von H_2O , NH_3 und $HCOOH$

In Tabelle 11 befindet sich eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Tabelle 11

Chemisorbierte Gase

Temp. (°C)	Bemerkungen	H ₂ O	NH ₃	HCOOH
	$\pm \Delta R$	+	+	+
25°C	reversibel	teilweise	teilweise	teilweise
	Adsorption	schwach	schwach	stark
	Reversibel	teilweise	teilweise	teilweise
bis 500°C			s. 6.2	s. 6.2

4.51 H₂O bei 24,2°C

In Abb. 22 ist links die Chemisorption von Wasserdampf bei Raumtemperatur gezeichnet. Im oberen Teil der Abbildung ist der Druck, im unteren Teil der Widerstand als Funktion der Zeit aufgetragen. Wenn der Wasserdampf eingelassen wird, steigt der Widerstand schnell an, und der Druck fällt. Der Wasserdampf wird natürlich auch an der gesamten Glaswand adsorbiert. Beim Abpumpen kann die Widerstandserhöhung teilweise rückgängig gemacht werden.

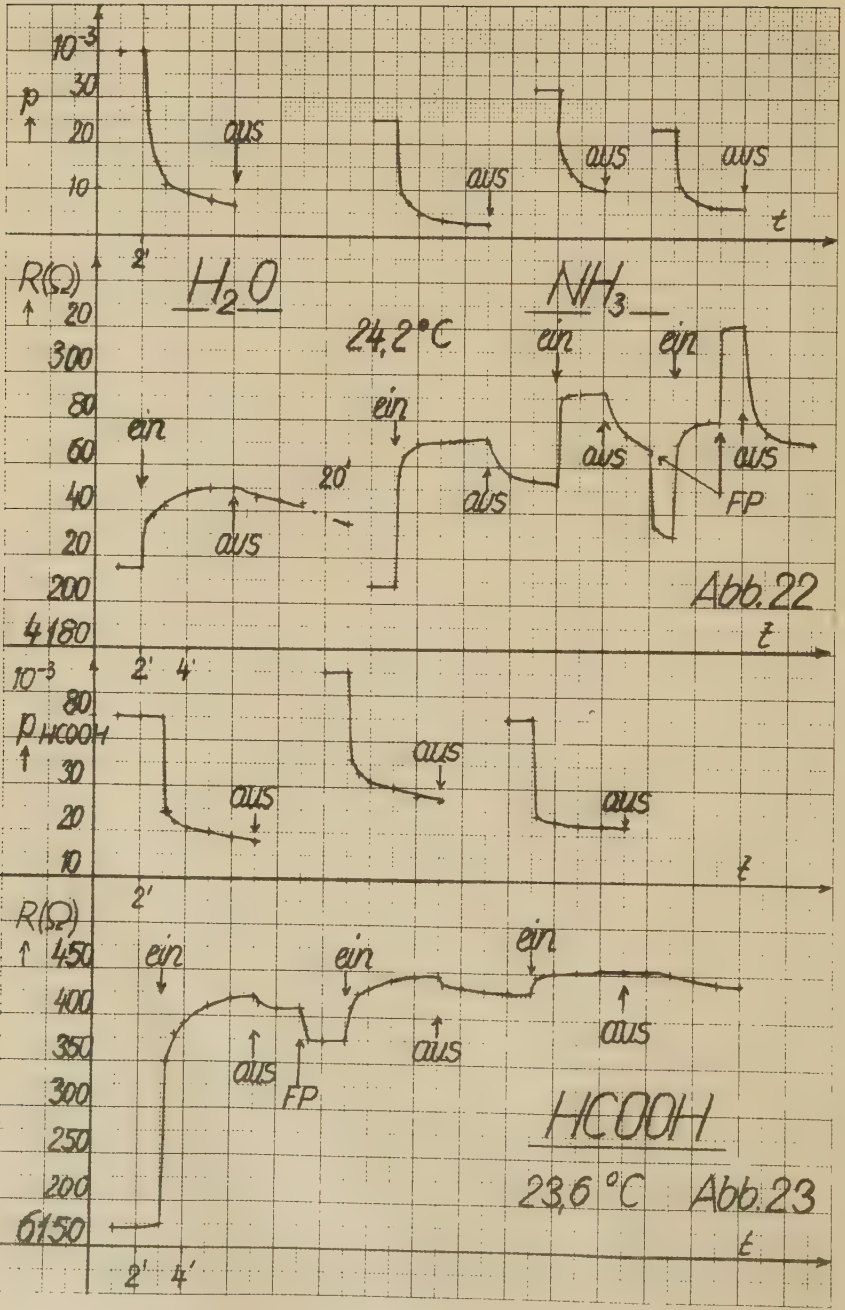
4.52 NH₃ bei 24,2°C

In Abb. 22 sind rechts drei Ammoniakzugaben gezeichnet; auch hier wurden R und p vs. t aufgetragen. In den ersten 15" steigt der Widerstand stark an und bleibt nach 1' praktisch konstant, während der Druck immer noch fällt, da das Ammoniak auch an den Glaswänden adsorbiert wird. Beim Auspumpen kann ein Teil der Widerstandserhöhung rückgängig gemacht werden.

Bei der zweiten Zugabe erhöht sich der Widerstand nochmals. Bei der ersten Zugabe waren am Ende nur noch $3 \cdot 10^{-3}$ Torr NH₃ vorhanden, während es jetzt $10 \cdot 10^{-3}$ Torr NH₃ sind. Nach dem Auspumpen wird mit der Funkenpistole die Schicht abgesprüht. Das Ergebnis ist eine beträchtliche Widerstandserniedrigung. Adsorbierte NH₃-Molekeln werden also mit der Funkenpistole von der Germaniumschicht entfernt. Nochmals wurde nun NH₃ zugegeben. Bei einem Enddruck von $6 \cdot 10^{-3}$ Torr NH₃ liegt jetzt auch die Widerstandserhöhung zwischen der ersten und dritten Zugabe. Wenn man jetzt bei Ammoniakfüllung mit der Funkenpistole absprüht, erhöht sich der Widerstand beträchtlich. Durch Abpumpen des NH₃ läßt sich die Widerstandserhöhung teilweise rückgängig machen.

4.53 HCOOH bei 23,6°C

In Abb. 23 wurde HCOOH-Dampf an der Germaniumschicht chemisorbiert. Im oberen Teil der Abbildung ist der Druck, im unteren Teil der Wider-



stand als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Druckabnahme ist wieder mit einer Widerstandserhöhung verknüpft. Die Widerstandszunahme bleibt bestehen, wenn die Ameisensäure abgepumpt wird. Mit der Funkenpistole läßt sich der Widerstand etwas verringern. Bei der zweiten HCOOH-Zugabe ist die gesamte Germaniumoberfläche bereits mit HCOOH bedeckt. Die dritte HCOOH-Zugabe erhöht den Widerstand nicht mehr.

4.54 Die Auswertung der Versuche

Die Meßergebnisse wurden nun nach Absatz 3.91 - 3.95 ausgewertet.

4.541 NH₃

Reaktionsordnung

Für NH₃ ergibt sich eine Reaktion 2. Ordnung (s. Abb. 22a). In Abb. 22a ist die erste und zweite NH₃-Zugabe gezeichnet und beide lassen sich durch keine Reaktion 1. Ordnung darstellen.

Elovich-Gleichung

In Abb. 22b lassen sich die Meßwerte (x) durch keine Elovich-Gleichung darstellen.

Die Elektronenbeanspruchung E

Es wird zunächst die Anzahl der chemisorbierten Moleküle Na aus dem Druckabfall berechnet (s. 3.92). Die Defektelektronenkonzentrationsänderung Δn wird nach 3.91 aus den gemessenen Widerständen berechnet. Aus Na und Δn wird nach 3.93 die Elektronenbeanspruchung E berechnet.

Die Gerade ΔR vs. Δp ist in Abb. 22b für Versuch Nr. 1 und 2 der Abb. 22 gezeichnet, während die Rechnung nur für Versuch Nr. 1 der Abb. 22 in den angegebenen Zeiträumen durchgeführt wird.

0 - 30"

$$\underline{\text{Na:}} \quad \text{Na} = N_T \cdot \Delta p \quad (28) \quad \text{Na} = 1,16 \cdot 10^{19} \cdot 19 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{17} \text{ (NH}_3\text{-Moleküle)}$$

$$\underline{\Delta n:} \quad \Delta n = \frac{n_0 \cdot \Delta R}{R_c} \quad (26a)$$

$$- \Delta n = \frac{2,5 \cdot 10^{18} \cdot 60}{4267} = 3,52 \cdot 10^{16} \text{ (Löcher)} \quad (\hat{=} -1,4 \%)$$

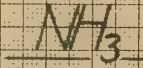
$$\underline{\text{E:}} \quad E = \frac{\Delta n \cdot 14}{\Delta p} \quad (29) \quad -E = \frac{3,52 \cdot 10^{16} \cdot 14}{2,2 \cdot 10^{17}} = 2,24 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

10 - 30"

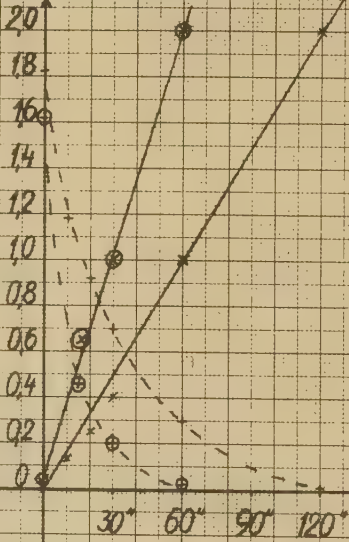
$$\underline{\text{Na:}} \quad \text{Na} = 1,16 \cdot 10^{19} \cdot 3,2 \cdot 10^{-3} = 3,71 \cdot 10^{16} \text{ (NH}_3\text{-Moleküle)}$$

$$\underline{\Delta n:} \quad -\Delta n = \frac{2,5 \cdot 10^{18} \cdot 10}{4267} = 5,86 \cdot 10^{15} \text{ (Löcher)} \quad (\hat{=} -0,25 \%)$$

$$\underline{\text{E:}} \quad -E = \frac{5,86 \cdot 10^{15} \cdot 14}{3,71 \cdot 10^{16}} = 2,20 \text{ (Löcher/Molekül)}$$



$\log(R_c - R_t) \text{ (1.ord.)}$



$\frac{t}{R_c - R_t} \text{ (2.ord.)}$

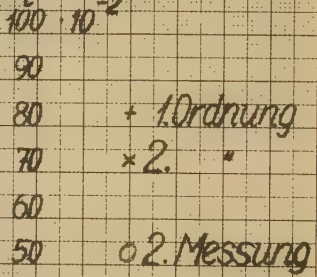


Abb. 22a

$\Delta R \text{ (}\Omega\text{)}$

↑ 80

60

40

20

10

20

$\log t$

Abb. 22b

* Elovich-Gl.

⊕ 2. Messung

5

10

15

20

$\cdot 10^{-3} \text{ torr}$

→ Δp

Wenn man annimmt, daß auf jedem Quadratzentimeter gleichviele NH_3 -Moleküle chemisorbiert werden, ergibt die Rechnung, daß pro NH_3 -Molekül 2 Defektelektronen verschwinden, d.h. es werden bei formaler Betrachtung 2 Elektronen vom NH_3 geliefert.

4.542 HCOOH

Reaktionsordnung

In Abb.23a erfolgt die Auswertung der ersten HCOOH-Zugabe der Abb.23. Es ergibt sich hier nach 15" ein Verlauf nach 1. Ordnung. Die ersten 60" lassen sich auch durch eine Kurve 2. Ordnung darstellen.

Elovich-Gleichung

Die Darstellung durch eine Elovich-Gleichung ist möglich (vgl. Abb.23b x Kurve).

Die Elektronenbeanspruchung E

Hier führen wir nun dieselbe formale Rechnung durch wie für das Ammoniak. ΔR vs Δp (s. Abb.23b) ergibt eine Gerade, welche nicht durch den Nullpunkt geht. Wieviel HCOOH an der Glaswand adsorbiert wird, läßt sich nicht genau bestimmen. In der Rechnung nehmen wir einmal für die Adsorption an der Glaswand den Schnittpunkt der Geraden ΔR vs Δp (s. Abb.23b) mit der Δp -Achse an.

Es wird zunächst die 1. HCOOH-Zugabe in Abb.23 berechnet.

0 - 120"

(Die Adsorption an den Glaswänden wird zunächst nicht berücksichtigt).

$$\text{Na: Na} = 1,16 \cdot 10^{19} \cdot 60 \cdot 10^{-3} = 7,0 \cdot 10^{17} \text{ (HCOOH-Moleküle)}$$

$$\Delta n: -\Delta n = \frac{3,50 \cdot 10^{18} \cdot 240}{6410} = 1,30 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -3,78\%)$$

$$\text{E: } -E = 2,60 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

Wir nehmen jetzt an, daß $43,5 \cdot 10^{-3}$ Torr HCOOH (Schnittpunkt der Geraden ΔR vs Δp mit der Δp -Achse) an der Glaswand adsorbiert werden.

$$\text{Na: Na} = 16,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 1,93 \cdot 10^{17} \text{ (HCOOH-Moleküle)}$$

$$\text{E: } -E = 9,45 \text{ (Löcher/Moleküle)}$$

15 - 120"

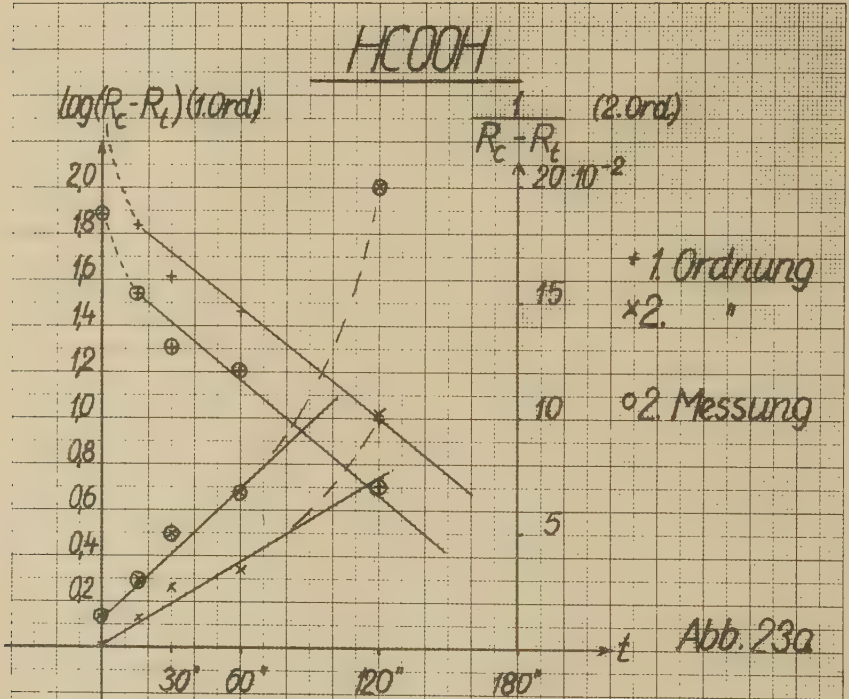
$$\text{Na: Na} = 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 4,64 \cdot 10^{16} \text{ (HCOOH-Moleküle)}$$

$$\Delta n: -\Delta n = \frac{3,44 \cdot 10^{18} \cdot 40}{6390} = 2,15 \cdot 10^{16} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -0,63\%)$$

$$\text{E: } -E = 6,5 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

Da sich die Adsorption an den Glaswänden nicht exakt bestimmen läßt, können keine genauen Aussagen gemacht werden.

Für E ergeben sich für die erste HCOOH-Zugabe mehr als 2 Defektelektron/HCOOH-Molekül (d.h. mehr als 2 Elektronen werden von der Ameisensäure geliefert).



Wir berechnen nun die 2. HCOOH-Zugabe der Abb.23.

0 - 120"

(Die Adsorption an den Glaswänden wird zunächst nicht berücksichtigt).

$$\underline{Na}: Na = 60 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 7,0 \cdot 10^{17} \text{ (HCOOH-Moleküle)}$$

$$\underline{\Delta n: -\Delta n} = \frac{3,38 \cdot 10^{18} \cdot 57}{6430} = 3,0 \cdot 10^{16} \text{ (Löcher)} (\approx -0,9\%)$$

$$\underline{E}: -E = 0,60 \text{ (Löcher/Molekül)}.$$

Jetzt nehmen wir für die Adsorption an der Glaswand $47 \cdot 10^{-3}$ Torr HCOOH an (Schnittpunkt der Geraden ΔR vs Δp mit der Δp -Achse).

$$\underline{Na}: Na = 13 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 1,51 \cdot 10^{17} \text{ (HCOOH-Moleküle)}$$

$$\underline{E}: -E = 2,78 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

15 - 60"

$$\underline{Na}: Na = 6 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 7,0 \cdot 10^{16} \text{ (HCOOH-Moleküle)}$$

$$\underline{\Delta n: -\Delta n} = \frac{3,35 \cdot 10^{18} \cdot 20}{6430} = 1,04 \cdot 10^{16} \text{ (Löcher)} (\approx -0,3\%)$$

$$\underline{E}: -E = 2,08 \text{ (Löcher/Molekül)}.$$

Für die 2. HCOOH-Adsorption würden 2 Elektronen pro HCOOH-Molekül geliefert werden.

4.6 Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse sämtlicher Sauerstoffzugaben übersichtlich zusammengefaßt.

Tabelle 12 O₂-Zugabe bei verschiedenen Temperaturen

Temp. (°C)	Germaniumschichten	$\pm \Delta R$	rev.	Adsorption	rev.	Abb.	Tab.
-196°	rein	-	nein	stark	nein	25	13
	O ₂ -bedeckt	o	/	keine	/		14
	Funkenpistole	+	nein	schwach	nein		15
- 78°	rein	+	nein	stark	nein		14
	O ₂ -bedeckt	+	nein	schwach	nein	24	15
	Funkenpistole	+	nein	stark	nein		
+ 25°	rein	+	nein	stark	nein		
	O ₂ -bedeckt	+	nein	schwach	nein	26	16
	Funkenpistole	+	nein	stark	nein		
+500°	rein	+	teilw.	stark	teilw.	27	17
	O ₂ -bedeckt	+	teilw.	schwach	teilw.	28	
	stark oxydiert	o	/	o	/		

4.61 -196°C

Tabelle 13

O₂ bei -196°C

(°C)	Bemerkungen	Vers. Nr.	R _O (Ω)	p · 10 ⁻³ (Torr)	Δp	R _M (Ω)	R _E (Ω)	R _O - R _M (Ω)	R _O - R _E % R _O
-196°	O ₂ bedeckt	1-6	H ₂ -Behandlung bei -196° s. Tab. 8						
		7	x 14830	32	0	14730	14830	-100	- 6,76
		8	830	66	0	780	820	- 40	- 2,70
-196°		9	820	340	0	710	790	(-110)	(- 8,13)
		10	790	78	0	14700			
					2	x 15010	15100	(- 90)	(- 6,00)
		11	x 15250	15	0	180	15250	- 70	- 4,60
+500°	aufheizen								
-196°	abkühlen	12	H ₂ -Behandlung bei -196° s. Tab. 8						
							R _O - R _E (Ω)	R _O - R _E % R _O	
	regene-	13	13410	220	20	13340	13110	-300	-22,4
	riert!	14	110	49	4	010	010	-100	- 7,63
-196°		15	x 12840	9,5	1	12760	12760	-120	- 9,35
		16	760	52	2	670	690	- 70	- 5,50
		17	680	11,5	1	630			
					1,0	x 13220	13220	+540	+42,6
		18	x 13590	82	0	490	460	-130	- 9,57
		19 }	H ₂ -Behandlung bei -196° s. Tab. 8						
		20 }							
25°	nach 24 ^h	21	13760	42	0	13660	13700	- 60	- 4,36
	gemessen	22 }	H ₂ -Behandlung bei -196° s. Tab. 8						
		23 }							
-196°		24	14580	38	0	14500	14480	-100	- 6,86
		25	480	7,6	0	430	450	- 30	- 2,07
		26	450	12,8	0	360	340	-140	- 9,67
		27	340	82	0	260	260	- 80	- 5,58

x = mit Funkenpistole abgespritzt

In Tabelle 13 sind die Versuche nach unterschiedlicher Vorbehandlung zusammengefaßt. Die Versuche Nr. 7 - 11 an einer mit O₂ vorbedeckten Schicht liefern ähnliche Kurven wie bei der Zugabe von Helium und von Wasserstoff bei -196° (s. Abb. 12, 13). Die (R_O - R_M)/R_O-Werte sind in Abb. 14 eingezeichnet. Es handelt sich also hier um einen Temperatureffekt. In Versuch Nr. 9 wurde 0,34 Torr Sauerstoff zugegeben, und dabei blieb der Anfangswiderstand nicht konstant. In Versuch Nr. 10 wur-

den bei Sauerstoff-Füllung mit der Funkenpistole die Zuleitungen abgesprüht, wobei sich der Widerstand beträchtlich irreversibel erhöhte. Diese Germaniumschicht wurde nach Versuch Nr. 11 auf 500°C erhitzt und anschliessend wieder auf -196°C abgekühlt, wobei sich ihr Widerstand beträchtlich erniedrigte. Nach dem Abkühlen wurden die Versuche Nr. 12-21 ausgeführt. In Versuch Nr. 13 wurde zum ersten Mal O_2 zugegeben, wobei sich der Anfangswiderstand um 2,2 % irreversibel verminderte.

Der Druckabfall war nur ungenau zu messen, da sich das Pirani-Manometer im höheren, also unempfindlichen Druckbereich befand und ein Druckabfall höchstens in den ersten 15" eintrat, in denen sich noch kein Gleichgewicht eingestellt hat.

Von Versuch Nr. 13-17 nimmt der Widerstand durch die O_2 -Behandlung um 4,5 % ab.

In Versuch Nr. 17 wurden die Kontakte bei Sauerstofffüllung mit der Funkenpistole abgesprüht, worauf der Widerstand um 4,3 % irreversibel zunahm.

In Versuch Nr. 18 und 21 nimmt der Widerstand bei O_2 -Zugabe wieder ab.

Die Versuche Nr. 24 - 27 wurden nach einem Tag an der gleichen Schicht durchgeführt. Der Widerstand nahm wieder ab, nur nicht so stark wie am Vortag. Der Druckabfall beschränkte sich wieder auf die ersten 15" und war deshalb nicht zu messen.

Diese Versuche wurden mit einer Schicht durchgeführt, die bereits eine lange Vorbehandlung hinter sich hatte.

Wie ändern sich die Verhältnisse, wenn eine frisch aufgedampfte Schicht sofort auf -196°C abgekühlt und mit O_2 behandelt wird?

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. In den Versuchen Nr. 30-33 erfolgt der Druckabfall innerhalb der ersten 15 Sekunden. Nach dieser Zeit bleibt der Druck konstant. Der Widerstand erniedrigt sich ebenfalls in den ersten 15" und behält diesen Wert auch nach dem Abpumpen. Warum der Widerstand bei Versuch Nr. 31 beim Abpumpen steigt, läßt sich nicht begründen. Die Schicht wurde nach Versuch Nr. 33 auf $+24^{\circ}\text{C}$ erwärmt, wobei der Widerstand um 9,6 % größer war als vor dem Abkühlen auf -196°C . Durch Absprühen mit der Funkenpistole läßt sich diese Erhöhung bis auf 3,5 % rückgängig machen. Die Schicht wurde nun nochmals auf -196° abgekühlt und mit O_2 behandelt (in den Versuchen Nr. 34-37). Vor Beginn der Versuche 30 und 34 konnte durch Absprühen der Kontakte der Widerstand wesentlich verringert werden (-9%!).

Die Versuche Nr. 34-37 zeigen dasselbe Verhalten wie die Versuche Nr. 30, 32 und 33. Nach Versuch Nr. 37 wurde die Schicht auf -78°C erwärmt. Die Diskussion dieser Versuche folgt in 4.62.

Tabelle 14 Sauerstoffbehandlung einer frisch aufgedampf-
ten Germaniumschicht bei -196°C und -78°C

T (°C)	Bemerkun- gen	Vers. Nr.	R_0 (Ω)	p $\cdot 10^{-3}$	Δp Torr	R_M (Ω)	R_E (Ω)	$R_0 - R_E$ (Ω)	$\frac{(R_0 - R_E)}{R_0}$ %
+ 25°	4270 Ω								
-196°	nicht mit		9900						
	O ₂ bedeckt	30	x9100	19	19	9027	9037	- 63	- 6,93
		31	045	66	50	8966	055	+ 10	+ 0,90
		32	055	68	20	995	8995	-100	-11,0
		33	8955	68	17	920	910	- 45	- 4,95
+ 24°	4670 Ω		x4420						
-196°	abkühlen		10150						
		34	x9210	62	19	9140	9110	-100	-10,9
		35	x140	70	13	110	100	- 40	- 4,35
		36	100	75	5	070	060	- 40	- 4,35
		37	060	81	5	010	010	- 50	- 5,43
- 78°	erwärmen	38	6190	76	3	6240	6245	+ 55	+ 8,88
		39	245	32	0	250	250	+ 5	+ 0,81
		40	250	96	0	250			
						x310	325	(+ 15)	(+ 2,42)
		41	325	94	1	325	325	0	0
+ 23°	4805 Ω		auf 500° aufheizen und abkühlen lassen						
+ 23°	4690 Ω								
- 78°	abkühlen	42	6060	40	12	6150	6200	+140	+23,1
		43	6200	98	4	6200	6220	+ 20	+ 3,23

x = mit Funkenpistole abgesprüht

Wie verhält sich eine frisch aufgedampfte Schicht, die bereits bei -78°C mit Sauerstoff behandelt wurde, wenn sie auf -196°C abgekühlt wird?

In Tabelle 15 sind diese Versuche zusammengefaßt. Die Versuche 50-52 wurden bei -78°C ausgeführt und in Abb.24 gezeichnet. Die Diskussion folgt in 4.62.

Die Versuche Nr. 53-56, welche bei -196°C durchgeführt wurden, sind in Abb.25 gezeichnet. Hier erfolgt nun der Druckabfall nicht mehr momentan, sondern ist zeitabhängig. Die Widerstandserniedrigung ist bei Nr.53 am größten (-2,6%) und wird bei jedem Versuch kleiner. Beim Erwärmen auf +24°C stellt sich derselbe Widerstand ein, der auch nach der Behandlung bei -78°C auftritt, was bedeutet, daß die gesamte Oberfläche mit Sauerstoff bedeckt ist.

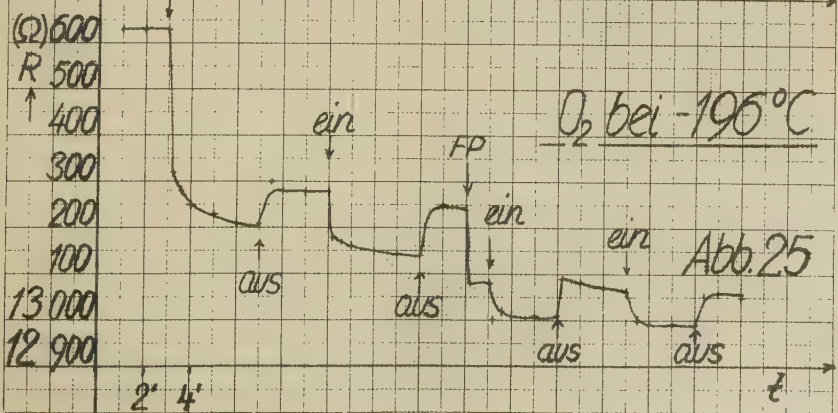
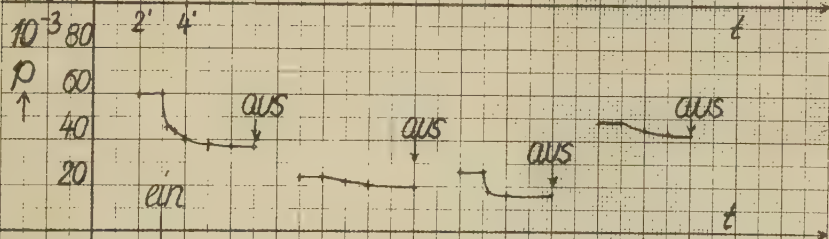
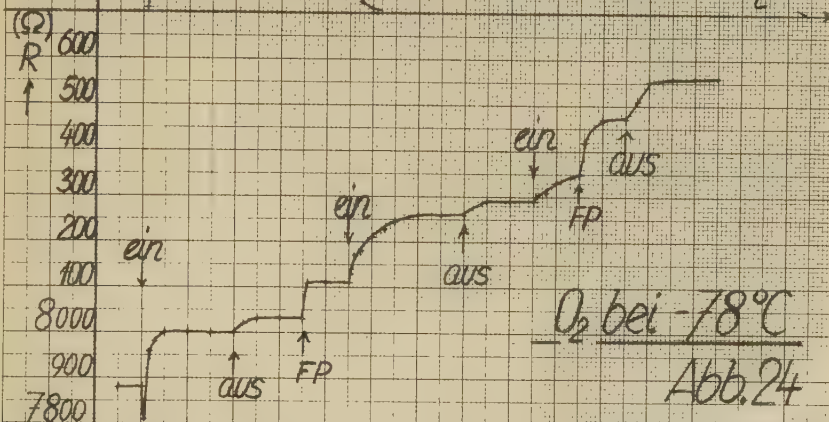
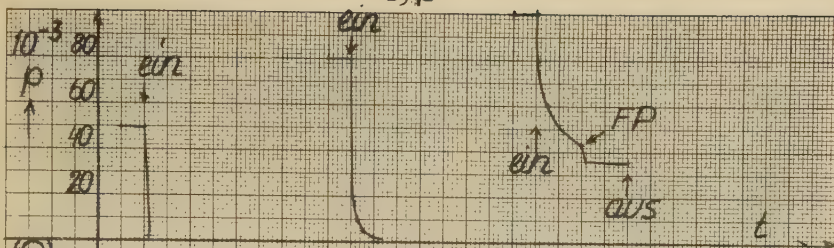


Tabelle 15 Sauerstoffbehandlung einer frisch aufgedampften Germaniumschicht bei -78° und -196°C

T ($^{\circ}\text{C}$)	Bemerkungen	Vers. Nr.	R_0 (Ω)	p 10^{-3}	Δp Torr	R_M (Ω)	R_E (Ω)	$R_0 - R_E$ (Ω)	$\frac{(R_0 - R_E)}{R}$ (%)
+ 25°	5350 Ω								
- 78°	abkühlen	+ 50	7880	50	50	8000	8060	+210	+26,6
		+ 51	x8110	80	80	260	290	+180	+22,8
		+ 52	290	100	66	350			
						x470	560	(+150)	(+19,0)
+ 23°	6490 Ω								
- 196°	abkühlen	++53	13530	50	13	13210	13280	-350	-25,7
		++54	280	24	4	140	240	- 40	- 2,93
		++55	x080	26	9	070	060	- 20	- 1,47
		++56	060	48	6	12990	050	- 10	- 0,73
+ 24°	6450 Ω		x110						

x = mit Funkenpistole abgesprüht

+ = Kurven in Abb. 24, ++ = Kurven in Abb.25 gezeichnet.

4.62 -78°C

Die Versuche Nr. 50-52 in Tabelle 15 wurden sofort nach dem Aufdampfen durchgeführt und sind in Abb.24 gezeichnet. Bei -78°C haben wir keine Widerstandserniedrigung mehr, sondern eine Widerstandserhöhung. In Versuch Nr. 50 erfolgt der Druckabfall in den ersten 15 Sekunden, in Nr.51 in 60 Sekunden und in Nr. 52 ist er stärker zeitabhängig. Der Widerstand erhöht sich ab Versuch Nr. 51 nur mehr geringfügig. Wenn man jedoch die Kontakte bei Sauerstoffgegenwart mit der Funkenpistole absprüht, erhöht er sich beträchtlich. Die Widerstandserniedrigung in den ersten 5 " bei Versuch Nr. 50 in Abb.24 war bei den ersten Messungen immer vorhanden!

Es wurde nun untersucht, ob diese Widerstandserhöhung von der Vorbehandlung abhängig ist.

In Tab. 14 wurde die Schicht zuerst bei -196°C mit Sauerstoff behandelt und anschließend auf -78°C erwärmt.

In Versuch Nr. 38 steigt der Widerstand unter geringem Druckabfall nur um 0,9 %, da die Oberfläche bereits mit Sauerstoff vorbedeckt ist. In den Versuchen Nr. 39-41 erhöht sich der Widerstand nicht mehr.

Diese Schicht wurde nun auf 500°C aufgeheizt und dann auf -78°C abgekühlt. In Versuch Nr. 42 ist die Widerstandserhöhung jetzt wesentlich

größer (+2,3%), wobei auch hier wieder in den ersten 5" zunächst eine Widerstandserniedrigung eintritt. Der Druckabfall benötigt auch eine längere Zeit als bei Versuch Nr. 38.

Der Sauerstoff führt bei -196°C unter starker Adsorption zu einer Widerstandserniedrigung, welche beim Erwärmen in eine Widerstandserhöhung übergeht. Bei -78°C führt die Sauerstoffadsorption zu einer starken Widerstandserhöhung.

Wir wollten nun noch wissen, wie sich der Sauerstoff bei Temperaturen bis 500° verhält.

4.63 $+25^{\circ}\text{C}$

In Tabelle 16 befinden sich die Ergebnisse einiger Messungen bei Raumtemperatur.

Tabelle 16 O_2 bei $+25^{\circ}\text{C}$

Bemerkungen	Vers. Nr.	R_0 (Ω)	p $\cdot 10^{-3}$ Torr	Δp	R_E (Ω)	$R_0 - R_E$ (Ω)	$(R_0 - R_E)/R_0$ %
Schicht neu	1+	6184	30	30	6400	216	3,50
(5800 Ω)	2	5995	75	20	6200	205	3,45
	3	6192	170	~ 10	6282	90	1,45
	4	6285	520	~ 10	6330	45	0,72
Schicht neu	5+	6281	60	13,5	6480	199	3,17
(5400 Ω)	6	6410	66	10	6540	130	2,03
	7	6540	130	~ 5	6570	30	0,46

+ = Kurven in Abb.26 gezeichnet.

In Abb.26 sind zwei derartige Kurven (Nr. 1 und 5) gezeichnet. Ihr Aussehen ist den Kurven bei -78°C ähnlich. Eine beträchtliche Widerstandserhöhung ist mit einer zeitabhängigen Gasadsorption verbunden.

4.64 $+500^{\circ}\text{C}$

In Tabelle 17 sind einige Versuche bei 500°C zusammengefaßt. Die Versuche Nr. 1 und 2 wurden sofort nach dem Aufdampfen unternommen, während Nr. 3 und 4 erst einige Zeit nach dem Aufdampfen gemessen wurden.

In Abb.27 ist Versuch Nr. 1 und 2 gezeichnet (p und R sind als Funktion der Zeit aufgetragen). Eine große Widerstandserhöhung ist mit einem raschen Druckabfall verbunden. Ein gewisser Teil der Widerstandserhöhung entfällt auf die Abkühlung der Germaniumschicht durch die Wärmeleitung des Sauerstoffes. Bei nochmaliger O_2 -Zugabe erhält man das gleiche Verhalten. Es fällt auf, daß sich nach dem Abpumpen des noch vorhandenen Sauerstoffes kein konstanter Endwiderstand einstellt,

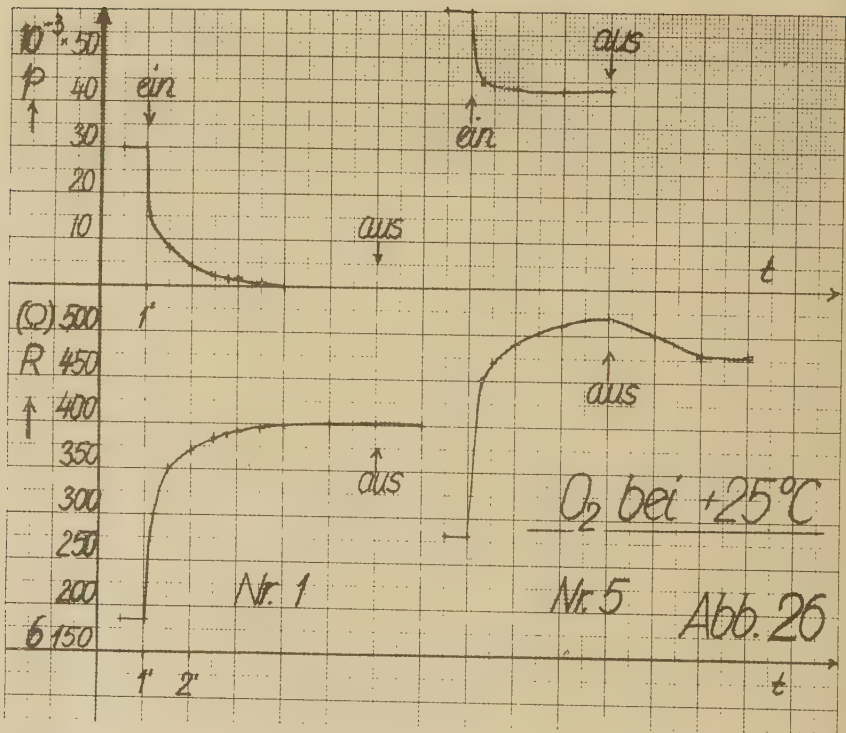


Tabelle 17

O_2 bei $500^\circ C$

Bemerkungen	Vers. Nr.	R_o (Ω)	p $\cdot 10^{-3}$ Torr	Δp	R_M (Ω)	R_E (Ω)	$R_o - R_E$ (Ω)	$(R_o - R_E)/R_o$ %
neue Schicht	+1	2020	50	47	2120	2090	+ 70	+ 3,47
	+2	2090	100	96	2175	2135	+ 45	+ 2,15
						insgesamt	(+115)	(+ 5,7)
alte Schicht	++3	2473	40	14	2810	2720	+247	+10,0
				nach 70'		2616	+143	+ 5,78
	++4	2616	3,5 (1,2)	2860	2800		+184	+ 7,04
			(Torr)			insgesamt	(+327)	(+12,5)
				nach 50'		2700	+ 84	+ 3,21
						insgesamt	(+227)	(+ 9,2)

+ = Kurven sind in Abb.27, ++ = Kurven in Abb.28 gezeichnet.

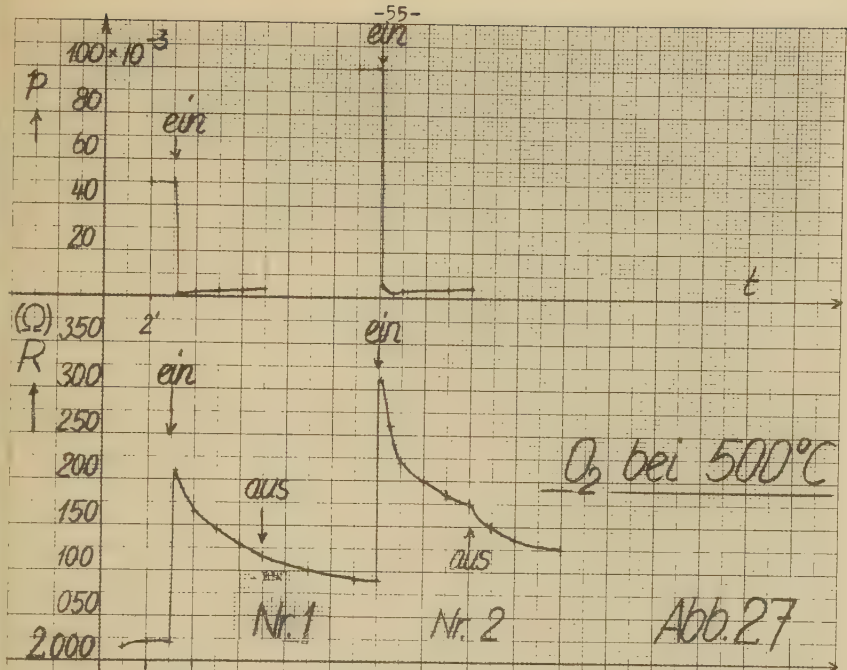
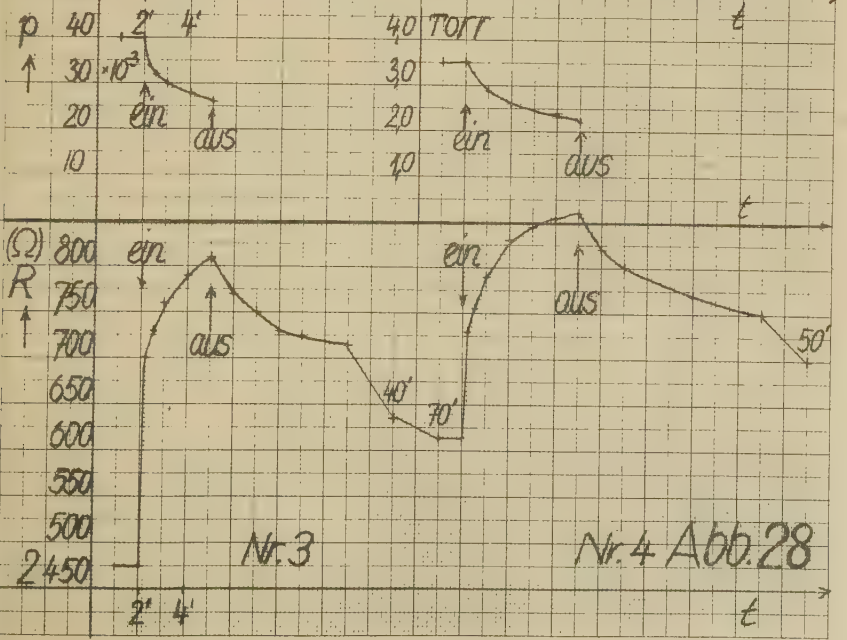


Abb. 27



Nr. 4 Abb. 28

obwohl die Temperatur gleichbleibt (GeO ist flüchtig; es verdampft bei ca. 700° und zerfällt auch teilweise bei dieser Temperatur). In Abb.28 sind die Versuche Nr. 3 und 4 gezeichnet. Es wurden ebenfalls p und R vs. t aufgetragen. Hier ist sowohl der Druckabfall wie auch die Widerstandserhöhung zeitabhängig. Nach dem Auspumpen des Sauerstoffs wird der Widerstand dauernd kleiner und fällt bei Versuch Nr.3 in zwei Stunden um 100Ω .

Hier tritt also noch ein zusätzlicher Effekt (Verdampfen von GeO!?) auf. Die Oberfläche dieser Schicht ist völlig mit O_2 bedeckt bei einem Widerstand von 2700Ω , wie man auch aus der HCOOH-Behandlung derselben Schicht schliessen kann (s.Abb.32 in 6.31).

4.65 Auswertung der Versuche

4.651 $-196^{\circ}C$

Reaktionsordnung

Die Auswertung ergibt eine Reaktion nach 2. Ordnung (s.Abb.25a). Durch eine Reaktion nach 1. Ordnung lassen sich die Messpunkte nicht darstellen.

Elovich-Gleichung

Die Messpunkte erfüllen keine Elovich-Gleichung, ähnlich wie bei NH_3 , bei dem sich auch eine Reaktion 2. Ordnung ergibt (s.Abb.25b).

Die Elektronenbeanspruchung E

Die formale Berechnung erfolgt wie bei NH_3 und HCOOH. Die Temperaturerhöhung durch die Wärmeleitung des Sauerstoffs wurde berücksichtigt, indem von den R-Werten 70Ω abgezogen wurden (Dieser Wert ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes; ca. 3 %o von R pro Grad).

Die Anzahl der chemisorbierten Moleküle Na berechnen wir für mittlere Temperaturen des Reaktionsgefäßes von $25^{\circ}C$ und $-50^{\circ}C$. Wir greifen diese beiden Temperaturen heraus, damit man sieht, in welcher Richtung sich die Elektronenbeanspruchung E bei einer tieferen Temperatur ändert.

Die Berechnung erfolgt für Versuch Nr. 1 in Abb.25.

Die Gerade ΔR vs. Δp ist in Abb.25b gezeichnet.

0 - 120°

$$\underline{Na:} \quad 25^{\circ} \quad Na = 22 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 2,55 \cdot 10^{17} \quad (O_2\text{-Moleküle})$$

$$-50^{\circ} \quad Na = 22 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{19} = 3,3 \cdot 10^{17} \quad (O_2\text{-Moleküle})$$

$$\underline{\Delta n:} \quad \Delta n = \frac{2,0 \cdot 10^{18} \cdot 320}{13310} = 4,85 \cdot 10^{16} \quad (\text{Löcher}) \quad (\hat{=} +2,4 \%)$$

$$\underline{E:} \quad 25^{\circ} \quad +E = 2,66 \quad (\text{Löcher/Molekül})$$

$$-50^{\circ} \quad +E = 2,06 \quad (\text{Löcher/Molekül})$$

O₂ bei -196°C

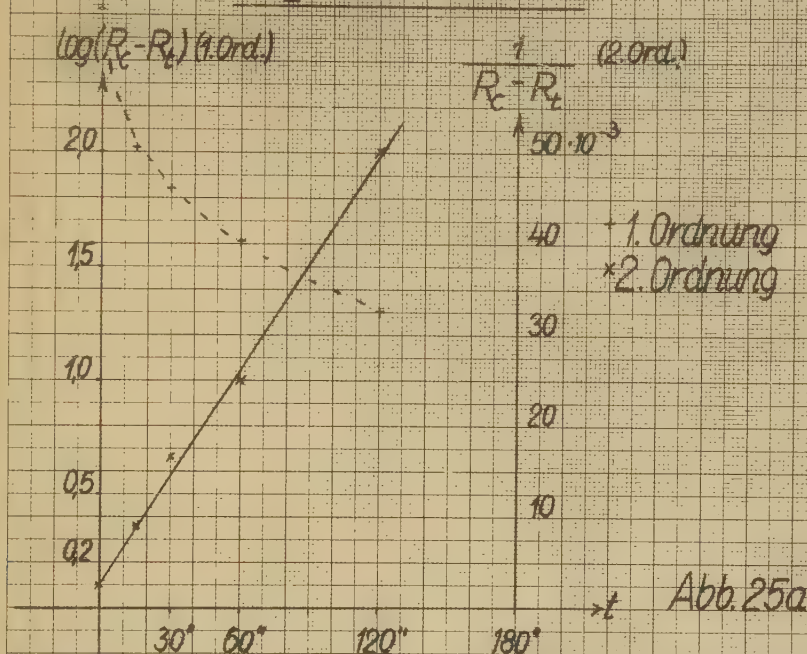


Abb. 25a

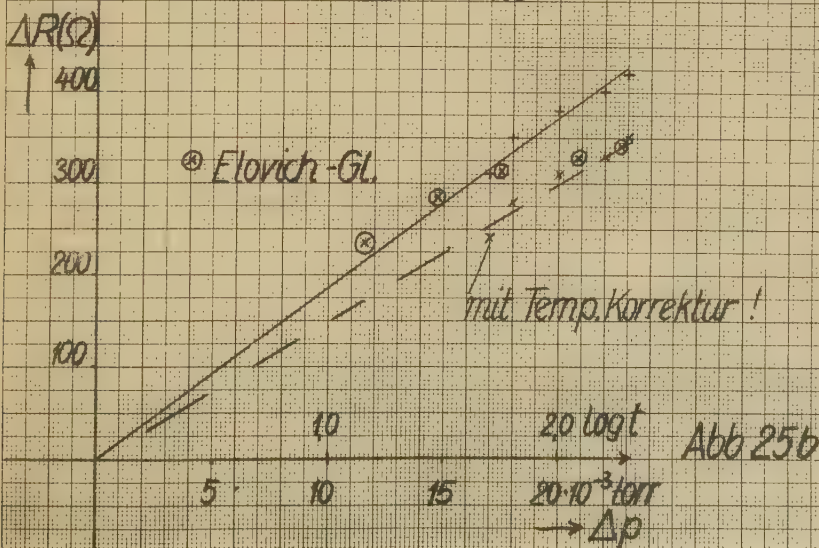


Abb. 25b

30 - 120"

Na: $25^{\circ} \quad 4 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 4,64 \cdot 10^{16}$ (O_2 -Moleküle)

$-50^{\circ} \quad 4 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{19} = 6,0 \cdot 10^{16}$ (O_2 -Moleküle)

Δn : $\Delta n = \frac{2,02 \cdot 10^{18} \cdot 50}{13280} = 7,75 \cdot 10^{15}$ (Löcher) ($\hat{=}$ +0,38 %)

E: $25^{\circ} \quad +E = 2,33$ (Löcher/Molekül)

$-50^{\circ} \quad +E = 1,78$ (Löcher/Molekül)

Bei $-196^{\circ}C$ werden also dem p-Germanium pro O_2 -Molekül zwei Defektelektronen geliefert, d.h. jedes O_2 -Molekül entzieht dem Germanium 2 Elektronen.

4.652 -78°C

Reaktionsordnung

Die Messpunkte gehorchen jetzt einer Reaktion 1. Ordnung (s.Abb.24a). Durch eine 2. Ordnung lassen sie sich nicht darstellen. Der elektrische Widerstand verhält sich jetzt auch anders als bei $-196^{\circ}C$. Er nimmt jetzt zu, während er bei -196° abgenommen hatte (s.Abb.24 und 25).

Elovich-Gleichung

Jetzt lassen sich die Messpunkte durch eine Elovich-Gleichung darstellen (s.Abb.24b x Kurve). Was innerhalb der ersten 15" geschieht, kann nicht geklärt werden.

Die Elektronenbeanspruchung E

Hier erfolgt die formale Berechnung für Versuch 2. der Abb.24, bei dem nach 60" der größte Teil des Sauerstoffs bereits verschwunden war. Bei Versuch Nr. 1 der Abb.24 läßt sich nur die gesamte O_2 -Chemisorption berechnen, da nach 15" kein Sauerstoff mehr vorhanden ist.

Der Sauerstoff führt bei $-78^{\circ}C$ nach 5" zu einer Widerstandserhöhung, d.h. zu einer Defektelektronenverminderung. Wir wollen unsere Meßergebnisse zunächst so deuten.

Wir müssen also bei formaler Betrachtungsweise annehmen, daß der Sauerstoff dem p-Germanium Elektronen liefert (!).

In Absatz 5.4 werden diese Ergebnisse diskutiert.

Na wird wieder wie in 4.651 für $25^{\circ}C$ und $-50^{\circ}C$ berechnet.

Es werden zuerst die in 15" chemisorbierten O_2 -Moleküle von Versuch Nr. 1 der Abb.24 abgeschätzt.

Na: $25^{\circ} \quad Na = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 5,8 \cdot 10^{17}$ (O_2 -Moleküle)

$-50^{\circ} \quad Na = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{19} = 7,5 \cdot 10^{17}$ (O_2 -Moleküle)

Δn : $\Delta n = \frac{2,0 \cdot 10^{18} \cdot 120}{8000} = 3,0 \cdot 10^{16}$ (Löcher) ($\hat{=}$ -1,5 %)

E: $25^{\circ} \quad -E = 0,72$ (Löcher/Molekül)

$-50^{\circ} \quad -E = 0,56$ (Löcher/Molekül)

O₂ bei -78°C

$\log(R_c - R_t)$ (1. Ord.)

$\frac{1}{R_c - R_t}$ (2. Ord.)

2.0

50

1.5

40

* 1. Ordnung

1.0

30

* 2. "

0.5

20

0.2

10

30"

60"

120"

180"

$\rightarrow t$

Abb. 24a

$\Delta R(\Omega)$

150

100

50

20

* Elovich - Gl.

10

2.0 log t Abb. 24b

10 20 30 40 50 60 70 80 $\cdot 10^{-3}$ torr

Jedes verschwundene O_2 -Molekül würde also bei formaler Betrachtung dem p-Germanium ca. 0,7 Elektronen liefern.

Wir werten nun die Gerade ΔR vs. Δp (s. Abb. 24b) für den Versuch Nr. 2 der Abb. 24 in den angegebenen Zeitintervallen aus.

0 - 10"

Na: $25^\circ Na = 60 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 6,96 \cdot 10^{17}$ (O_2 -Moleküle)

$-50^\circ Na = 60 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{19} = 9,0 \cdot 10^{17}$ (O_2 -Moleküle)

Δn : $-\Delta n = \frac{2,8 \cdot 10^{18} \cdot 20}{8130} = 6,9 \cdot 10^{15}$ (Löcher) ($\hat{=}$ -0,25 %)

E: $25^\circ -E = 0,14$ (Löcher/Molekül)

$-50^\circ -E = 0,10$ (Löcher/Molekül)

In der Anfangsperiode (0 - 10") wird also nur 1 Elektron auf 10 O_2 -Moleküle geliefert.

Die Gerade ΔR vs. Δp schneidet die Δp -Achse bei $56 \cdot 10^{-3}$ Torr O_2 . Diesen Achsenabschnitt ordnen wir dem Vorgang zu, der in den ersten 5" zu einer Widerstandserniedrigung führt.

Na: $25^\circ Na = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 4,64 \cdot 10^{16}$ (O_2 -Moleküle)

$-50^\circ Na = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{19} = 6,0 \cdot 10^{16}$ (O_2 -Moleküle)

E: $25^\circ -E = 2,08$ (Löcher/Molekül)

$-50^\circ -E = 1,61$ (Löcher/Molekül)

Wenn man den Vorgang eliminiert, der zur Widerstandserniedrigung in den ersten 5" führt, werden ca. 2 Elektronen pro O_2 -Molekül geliefert.

0 - 180"

Der gesamte Druckabfall wird bei der Berechnung von Na eingesetzt.

Na: $25^\circ Na = 80 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 9,3 \cdot 10^{17}$ (O_2 -Moleküle)

$-50^\circ Na = 80 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{19} = 12,0 \cdot 10^{17}$ (O_2 -Moleküle)

Δn : $-\Delta n = \frac{2,8 \cdot 10^{18} \cdot 150}{8250} = 5,1 \cdot 10^{16}$ (Löcher) ($\hat{=}$ -1,87 %)

E: $25^\circ -E = 0,78$ (Löcher/Molekül)

$-50^\circ -E = 0,59$ (Löcher/Molekül)

10 - 60"

Na: $25^\circ Na = 19 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 2,2 \cdot 10^{17}$ (O_2 -Moleküle)

$-50^\circ Na = 19 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{19} = 2,85 \cdot 10^{17}$ (O_2 -Moleküle)

Δn : $-\Delta n = \frac{2,8 \cdot 10^{18} \cdot 80}{8250} = 2,7 \cdot 10^{16}$ (Löcher) ($\hat{=}$ -1,0 %)

E: $25^\circ -E = 1,72$ (Löcher/Molekül)

$-50^\circ -E = 1,33$ (Löcher/Molekül)

20 - 60"

Na: $25^\circ Na = 8 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 9,3 \cdot 10^{16}$ (O_2 -Moleküle)

$-50^\circ Na = 8 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5 \cdot 10^{19} = 12,0 \cdot 10^{16}$ (O_2 -Moleküle)

Δn : $-\Delta n = \frac{2,8 \cdot 10^{18} \cdot 40}{8250} = 1,37 \cdot 10^{16}$ (Löcher) ($\hat{=}$ -0,50 %)

E: $25^\circ -E = 2,06$ (Löcher/Molekül)

$-50^\circ -E = 1,60$ (Löcher/Molekül)

Bei -78°C ergibt die genaue Berechnung, daß in der Anfangsperiode (0-10") nur 1 Elektron auf 10 O_2 -Moleküle geliefert wird. Wenn man jedoch den Anfangsprozeß (0-5"), der zu der Widerstandserniedrigung führt, eliminiert, indem man den Schnittpunkt der Geraden ΔR vs. Δp mit der Δp -Achse vom gesamten Druckabfall abzieht (s. Abb. 24b), erhält man ca. 2 Elektronen pro O_2 -Molekül. Der Prozeß, der zur Widerstandserhöhung führt, gewinnt im Laufe der Zeit immer mehr an Einfluß. Nach 60" sind keine O_2 -Moleküle mehr im Gasraum vorhanden, wobei aber trotzdem immer noch bei formaler Betrachtungsweise Elektronen geliefert werden (s. Abb. 24b).

4.653 $+25^{\circ}\text{C}$

Reaktionsordnung

In Abb. 26a wurden sowohl $(R_c - R_t) = \Delta R$ als auch $(n_t - n_c) = \Delta n$ gegen die Zeit t aufgetragen, wobei sich beide Male Geraden ergeben. Die Reaktion gehorcht nach 15" einer 1. Ordnung wie bei -78°C . Die ersten 60" lassen sich auch durch eine 2. Ordnung darstellen.

Elovich-Gleichung

Auch hier genügen die Messpunkte einer Elovich-Gleichung (s. Abb. 26b). Bei größeren Zeiten tritt jedoch eine Abweichung ein, da die Schicht bereits mit Sauerstoff bedeckt ist und zusätzlich adsorbierter Sauerstoff den Widerstand nicht mehr erhöhen kann.

Die Elektronenbeanspruchung E

Wir berechnen Versuch Nr. 1 der Abb. 26 (s. Abb. 26b).

0 - 15"

$$\underline{Na}: Na = 15 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 1,72 \cdot 10^{17} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$\underline{\Delta n}: -\Delta n = \frac{3,48 \cdot 10^{18} \cdot 116}{6300} = 6,4 \cdot 10^{16} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -1,84 \%)$$

$$\underline{E}: -E = 5,21 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

0 - 30"

$$\underline{Na}: Na = 22 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 2,55 \cdot 10^{17} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$\underline{\Delta n}: -\Delta n = \frac{3,48 \cdot 10^{18} \cdot 166}{6350} = 9,1 \cdot 10^{16} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -2,62 \%)$$

$$\underline{E}: -E = 5,0 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

0 - 120"

$$\underline{Na}: Na = 28,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 3,25 \cdot 10^{17} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$\underline{\Delta n}: -\Delta n = \frac{3,48 \cdot 10^{18} \cdot 203}{6387} = 1,105 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -3,18 \%)$$

$$\underline{E}: -E = 4,76 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

0 - 240"

$$\underline{Na}: Na = 30 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 3,48 \cdot 10^{17} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$\underline{\Delta n}: -\Delta n = \frac{3,48 \cdot 10^{18} \cdot 217}{6401} = 1,18 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -3,40 \%)$$

$$\underline{E}: -E = 4,76 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

O₂ bei 25°C

$\log(R_c - R_L)$ (1. ord.)

1 (2. ord.)

$R_c - R_L$
 $20 \cdot 10^{-2}$

20

15

10

05

02

15

10

5

+1. Ordnung

x2. "

$O \cong (n_t - n_c)$

Abb. 26a

30° 60° 90° 120° 150° 180° 210° 240°

$\Delta R(\Omega)$

↑ 150

* Elovich-Gl.

100

50

Abb. 26b

10

20 logt

Δp

5

10

15

20

25

$30 \cdot 10^{-3}$

30 - 90"

$$\underline{\text{Na:}} \quad \text{Na} = 6,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 7,55 \cdot 10^{16} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$\underline{\Delta n:} \quad -\Delta n = \frac{3,39 \cdot 10^{18} \cdot 32}{6382} = 1,70 \cdot 10^{16} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -0,50 \%)$$

$$\underline{\text{E:}} \quad -E = 3,15 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

30 - 150"

$$\underline{\text{Na:}} \quad \text{Na} = 7,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 8,12 \cdot 10^{16} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$\underline{\Delta n:} \quad -\Delta n = \frac{3,39 \cdot 10^{18} \cdot 46}{6396} = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -0,72 \%)$$

$$\underline{\text{E:}} \quad -E = 4,14 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

Auf ein O₂-Molekül werden ca. 4 Elektronen geliefert (bei formaler Betrachtungsweise). Aus dem zeitlichen Verlauf der Chemisorption kann man noch entnehmen, daß am Anfang mehr Elektronen pro O₂-Molekül geliefert werden, als gegen Ende der Chemisorption.

4.654 +500°C

Reaktionsordnung

Nach einer Korrektur für die Temperaturerniedrigung durch die Wärmeleitung des Sauerstoffs wird die Reaktionsordnung bestimmt. Auch hier gehorchen die Messpunkte wieder einer Reaktion 1. Ordnung (s.Abb.28a). In den ersten 60" ist auch eine Reaktion nach 2. Ordnung erfüllt.

Elovich-Gleichung

Die Messpunkte erfüllen eine Elovich-Gleichung (s.Abb.28b).

Die Elektronenbeanspruchung E

In Abb.28b sind die ΔR vs. Δp -Werte für Versuch Nr. 3 der Abb.28 aufgetragen.

Wir berechnen zunächst die Zahl der in 5 - 10" verschwundenen O₂-Moleküle von Versuch Nr. 1 und 2 der Abb.27, für mittlere Temperaturen des Reaktionsgefäßes von 25° und 200°C (s.3.92).

Versuch Nr. 1 (s.Abb.28) 0 - 10"

$$\underline{\text{Na:}} \quad 25^\circ \text{ Na} = 48 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 5,8 \cdot 10^{17} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$200^\circ \text{ Na} = 48 \cdot 10^{-3} \cdot 8,05 \cdot 10^{18} = 4,0 \cdot 10^{17} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$\underline{\Delta n:} \quad -\Delta n = \frac{8 \cdot 10^{18} \cdot 200}{2200} = 7,3 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -9,1 \%)$$

$$\underline{\text{E:}} \quad 25^\circ -E = 17,6 \text{ (Löcher/Elektron)}$$

$$200^\circ -E = 25,3 \text{ (Löcher/Elektron)}$$

Versuch Nr. 2 (Abb.27) 0 - 10"

$$\underline{\text{Na:}} \quad 25^\circ \text{ Na} = 98 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 11,3 \cdot 10^{17} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$200^\circ \text{ Na} = 98 \cdot 10^{-3} \cdot 8,05 \cdot 10^{18} = 7,87 \cdot 10^{17} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

O₂ bei 500°C

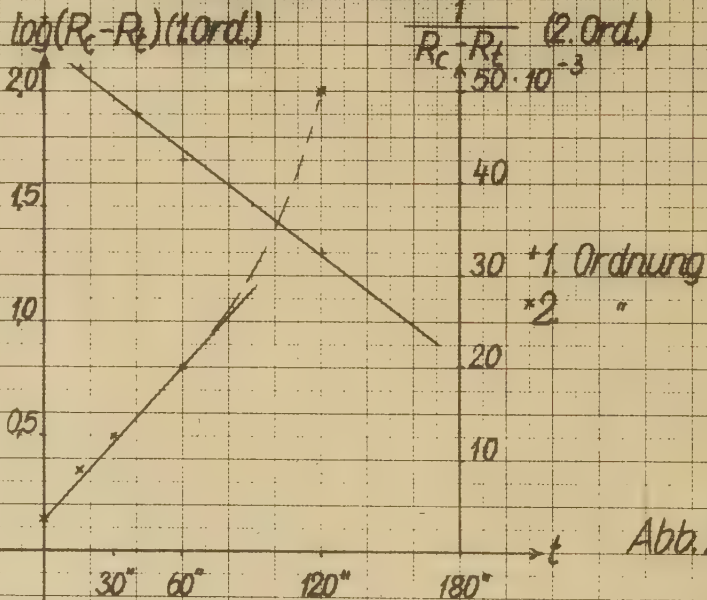


Abb. 28a

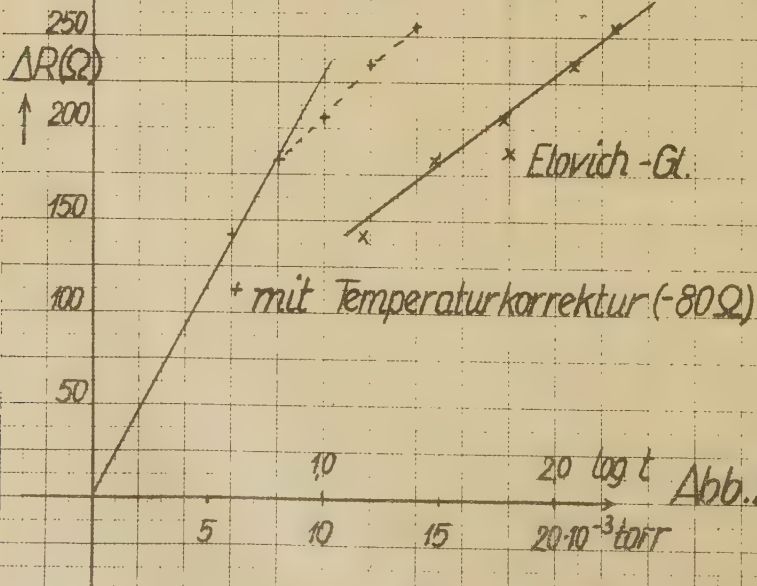


Abb. 28b

$$\underline{\Delta n}: -\Delta n = \frac{7,64 \cdot 10^{18} \cdot 200}{2310} = 6,62 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -8,65 \%)$$

$$\underline{E}: 25^{\circ} -E = 8,2 \text{ (Löcher/Elektron)}$$

$$200^{\circ} -E = 11,7 \text{ (Löcher/Elektron)}$$

Wir rechnen nun Versuch Nr. 3 in Abb.28 für die angegebenen Zeitintervalle aus.

0 - 30"

$$\underline{Na}: 25^{\circ} Na = 12 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 1,39 \cdot 10^{17} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$200^{\circ} Na = 12 \cdot 10^{-3} \cdot 8,05 \cdot 10^{18} = 9,65 \cdot 10^{16} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

Δn : Es erfolgte zunächst keine Temperaturkorrektur!

$$-\Delta n = \frac{11,2 \cdot 10^{18} \cdot 250}{2725} = 1,02 \cdot 10^{18} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -9,10 \%)$$

$$\underline{E}: 25^{\circ} -E = 103 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

$$200^{\circ} -E = 148 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

0 - 180"

$$\underline{Na}: 25^{\circ} Na = 14 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 1,62 \cdot 10^{17} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$200^{\circ} Na = 14 \cdot 10^{-3} \cdot 8,05 \cdot 10^{18} = 1,13 \cdot 10^{17} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

Δn : Es wurde eine Temperaturkorrektur von -80Ω vorgenommen!

$$-\Delta n = \frac{11,2 \cdot 10^{18} \cdot 250}{2725} = 1,02 \cdot 10^{18} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -9,10 \%)$$

$$\underline{E}: 25^{\circ} -E = 88 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

$$200^{\circ} -E = 127 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

15 - 120"

$$\underline{Na}: 25^{\circ} Na = 6,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 7,0 \cdot 10^{19} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$200^{\circ} Na = 6,0 \cdot 10^{-3} \cdot 8,05 \cdot 10^{18} = 5,1 \cdot 10^{16} \text{ (O}_2\text{-Moleküle)}$$

$$\underline{\Delta n}: -\Delta n = \frac{1,05 \cdot 10^{19} \cdot 90}{2700} = 3,5 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -3,34 \%)$$

$$\underline{E}: 25^{\circ} -E = 70 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

$$200^{\circ} -E = 96 \text{ (Löcher/Molekül)}$$

Bei 500°C ergeben sich sehr große Werte für die Elektronenbeanspruchung. Wahrscheinlich wird das Germanium oxydiert. GeO_2 (Lit.60) besitzt nur eine ganz geringe elektrische Leitfähigkeit. Von dem vermutlich gebildeten GeO sind leider keine Leitfähigkeitsmessungen bekannt, doch ist sicher anzunehmen, daß es auch nur eine geringe Leitfähigkeit besitzt.

Die oberflächliche Oxydation des Germaniums führt zu einem erhöhten elektrischen Widerstand, was sich auch bei der Messung bemerkbar macht. Durch das flüchtige GeO lässt sich erklären, daß sich kein konstanter Endwiderstand einstellt.

Die Diskussion der Meßergebnisse folgt in 5.4.

4.7 Glühende Wolfram- und Molybdändrähte und die Gasadsorption

Es wurde der Versuch unternommen, die aufgedampften Germaniumschichten noch durch Ionenbombardierung nachträglich zu reinigen. Wir konnten in unserer Versuchsanordnung keine zusätzlichen Elektroden für die Ionenbombardierung anbringen. Deshalb befestigten wir unterhalb der Germaniumschicht einen Wolfram- oder Molybdändraht, der durch Stromerwärmung zum Glühen gebracht werden konnte (s. Abb. 2). Zwischen der Germaniumschicht und dem glühenden Draht bestand eine Potentialdifferenz von 20 - 40 Volt, je nach Drahttemperatur. An diesen glühenden Drähten werden die Gase teilweise ionisiert und thermische Ionen erzeugt, welche unsere Schicht reinigen sollten. Diese Versuche wurden bei Temperaturen von 25° bis 500°C der Germaniumschicht durchgeführt.

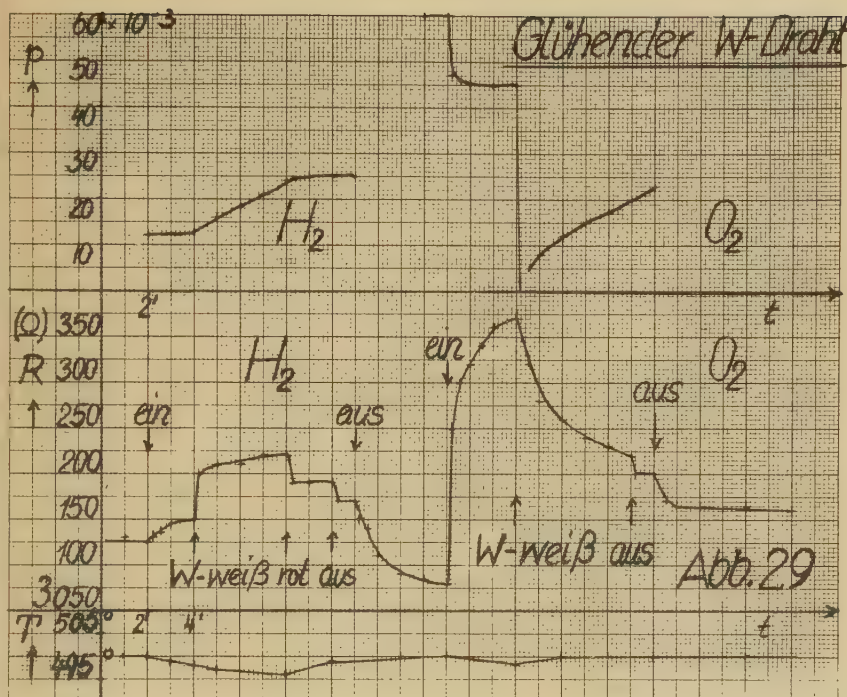
4.71 Glühender Wolframdraht

Es werden Druck, elektrischer Widerstand und Temperatur gegen die Zeit aufgetragen. In Abb. 29 sind zwei Kurven bei 500°C des Germaniums für einen glühenden Wolframdraht von ca. 2000°C gezeichnet. Wenn der Draht in einer Wasserstoffatmosphäre glüht, ist zunächst eine rasche Widerstandserhöhung festzustellen, die nach 15" in eine zeitabhängige übergeht, wobei der Druck langsam ansteigt. Dieser Druckanstieg ist auf die Desorption von Gasen zurückzuführen, da diese Schicht vorher schon einer HCOOH-Behandlung unterworfen war. Die Widerstandserhöhung kann auch durch die Adsorption von atomarem Wasserstoff verursacht sein (Lit. 31, 47), dem sich eine Widerstandserhöhung durch Temperaturerniedrigung überlagert. Eine geringere Widerstandserhöhung ist nämlich auch zu bemerken, wenn man diesen Versuch bei Raumtemperatur durchführt. Beim Abkühlen des Wolframdrahtes auf ca. 800° (rot) ist eine geringe plötzliche Widerstandserniedrigung festzustellen, ebenso beim Ausschalten des Heizstromes.

Beim Auspumpen des Wasserstoffes sinkt der Widerstand unter seinen Anfangswert bei gleicher Temperatur. Es ist also ein gewisser Reinigungseffekt festzustellen.

Wenn man den Wolframdraht in einer Argonatmosphäre glühen läßt, erhält man qualitativ die gleiche Kurve wie bei Wasserstoff, nur fehlt die rasche Widerstandserhöhung am Anfang. Auch der Reinigungseffekt tritt auf.

Die zweite Kurve in Abb. 29 zeigt die Verhältnisse bei einer Sauerstoffzugabe. Hier verschwindet der Sauerstoff schlagartig, wenn der Wolframdraht glüht. Der Wolframdraht wird durch den Sauerstoff oxydiert! Eine Wechselwirkung des atomaren Sauerstoffes mit der Germaniumschicht kommt überhaupt nicht zustande. Der Widerstand der Germaniumschicht



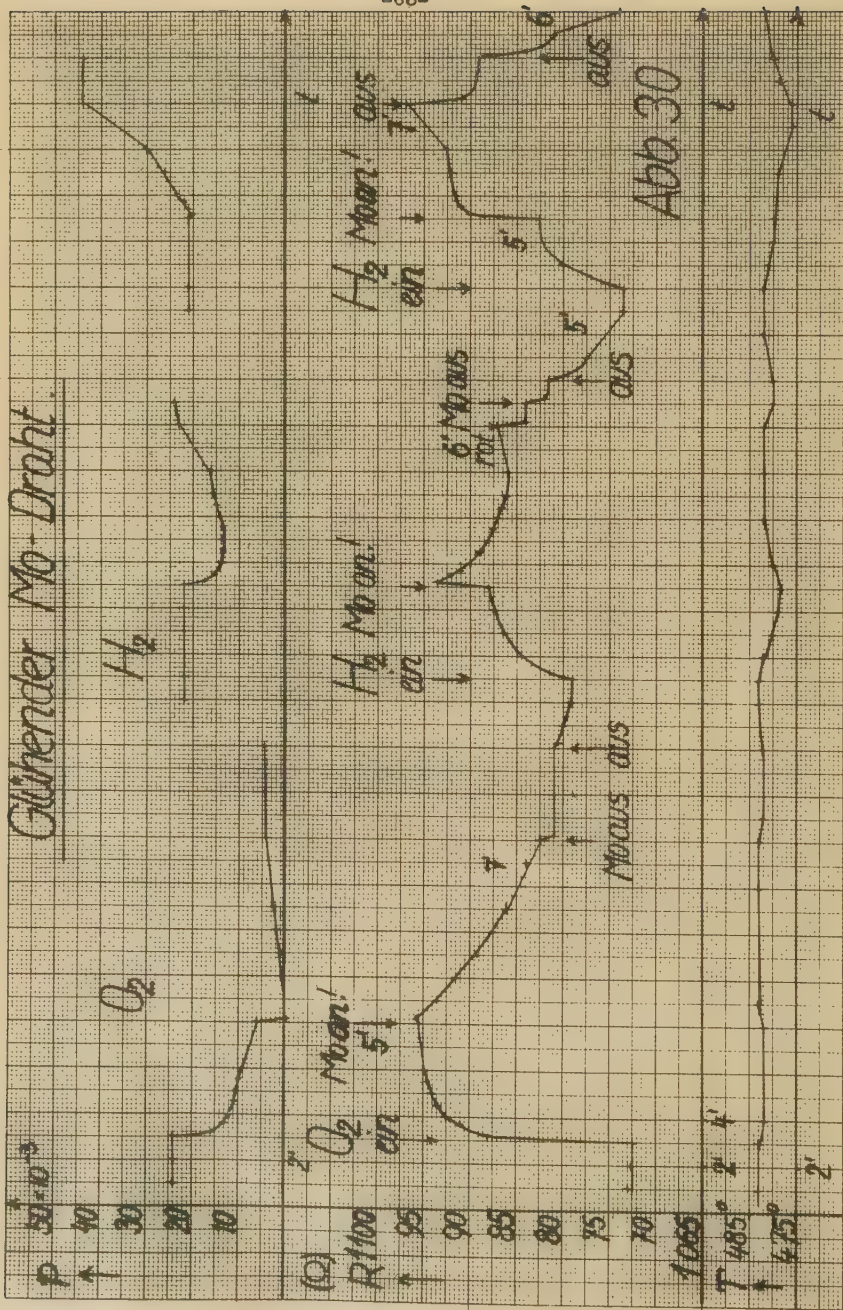
muß natürlich fallen, da die Schicht nicht mehr durch Wärmeleitung abgekühlt werden kann. Nach einiger Zeit erfolgt wieder ein Druckanstieg, der auf desorbierte Gase zurückzuführen ist.

Bei Raumtemperatur und Sauerstofffüllung tritt bei einem glühenden Wolframdraht nur der plötzliche Druckabfall ein, während der Widerstand der Germaniumschicht konstant bleibt.

4.72 Glühender Molybdändraht

In Abb. 30 sind ähnliche Kurven für einen glühenden Molybdändraht von 2000°C gezeichnet. In der ersten Kurve wurde wieder Sauerstoff zugegeben. Mit $6 \cdot 10^{-3}$ Torr Sauerstoff wird der Molybdändraht oxydiert. In der zweiten Kurve erfolgte nun eine Wasserstoffzugabe. Jetzt verschwinden auch ca. $9 \cdot 10^{-3}$ Torr Wasserstoff! Der Wasserstoff wird zur Reduktion des Molybdänoxides verbraucht unter Wasserbildung, welches in einer der Kühlfallen des Gaseinlaßteiles aufgefroren wurde. Im übrigen herrschen die gleichen Verhältnisse wie bei der diskutierten Wolframkurve. Bei der dritten gezeichneten Kurve wurde nochmals

Glinender Mo-Draht.



Wasserstoff zugegeben. Hier erfolgt jetzt eine Druckzunahme durch die Desorption von Gasen, da der Molybdändraht bereits reduziert ist.

Aus Abb.29 und 30 kann man erkennen, daß man sehr vorsichtig sein muß, wenn glühende Metalldrähte (Jonisationsmanometer!) bei Gasadsorptionsmessungen vorhanden sind. Man kann zwar einen Druckabfall messen, er muß jedoch nichts mit der Gasadsorption zu tun haben. Young (Lit.32) hat die Wechselwirkung von Sauerstoff mit nicht brennbaren Metalldrähten massenspektrometrisch untersucht und findet ebenfalls einen Druckabfall, den er durch eine Oxydbildung erklärt.

5. Diskussion der Gasbehandlung

5.1 Zusammenfassung bisheriger Arbeiten

Über Gasadsorptionsmessungen an Germanium sind viele Arbeiten veröffentlicht. Es soll hier nur ein kleiner Ausschnitt gebracht werden.

Wasserstoff

Law (Lit.33) fand bei Raumtemperatur in Anwesenheit von glühenden Metalldrähten eine Adsorption, die einer Bedeckung von 0,05 Atomlagen der Oberfläche entsprach. Tamaru (Lit.34) findet durch eine H- D-Austauschreaktion an seinem Germaniumpulver die Adsorption von einem Wasserstoffatom pro Germaniumoberflächenatom. Schlier und Farnsworth (Lit.35) fanden in Abwesenheit von glühenden Drähten keine Adsorption. Ebenso konnte Dell (Lit.36) an Germaniumpulver keine Adsorption feststellen.

Krypton

Rosenberg (Lit.37) fand an im Vakuum gepulverten Germanium physikalische Adsorption bei -196°C .

Stickstoff

Law (Lit.33) findet eine reversible physikalische Adsorption bei -196°C .

Kohlenmonoxyd

Dell (Lit.36) fand bei Raumtemperatur keine Adsorption. Law (Lit.33) fand bei -196°C eine physikalische Adsorption, die jedoch nicht völlig reversibel ist (Glühende Drähte!).

Kohlendioxyd

Bei -78°C bis $+25^{\circ}\text{C}$ findet Law (Lit.33) eine nur teilweise reversible physikalische Adsorption (Glühende Drähte!).

Äthylen

Green (Lit.38) findet bei $+25^{\circ}\text{C}$ keine Adsorption.

Wasser

Law (Lit.39) stellte Isothermen für H_2O an Germanium bei $25^{\circ}C$ auf. Er findet mehrere H_2O -Lagen, wobei die erste Lage lokalisiert ist und alle weiteren beweglich sind und fast die gleichen Eigenschaften wie normales Wasser besitzen. Er bringt diese Ergebnisse in Zusammenhang mit dem Abfall von Germaniumgleichrichtern. Auch Green (Lit.38) findet H_2O -Adsorption.

Ameisensäure

Green (Lit.38) findet eine Adsorption von $HCOOH$.

Ammoniak

Tamaru (Lit.40) fand eine Adsorption und sogar einen Zerfall von NH_3 bei $278^{\circ}C$ (!?) an seinem Germaniumpulver.

Sauerstoff

Viele Autoren (Lit.31,33,35,36,41 - 48) berichten über die Adsorption von Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen. Von ausschlaggebender Bedeutung ist die Reinheit der untersuchten Germaniumoberflächen. Es wurden große Anstrengungen unternommen, die Oberflächen atomar rein zu erhalten. Law (Lit.33,39,41) erhitzte das vorher mit CP_4 geätzte Germanium für kurze Zeit auf $800^{\circ} - 900^{\circ}C$ im Ultrahochvakuum. Farnsworth und Mitarbeiter (Lit.35,46,47) bombardierten das Germanium mit Argonionen mit anschließendem Erhitzen, um die Kristallschäden thermisch auszuheilen, die durch das Bombardement entstanden sind. Rosenberg (Lit.37,43) und Green (Lit.38,48) spalteten Germaniumkristalle im Vakuum. Dell (Lit.36) reduzierte Germaniumdioxid mit Wasserstoff und hoffte, so saubere Oberflächen zu erhalten. Wie weit man bei diesen Methoden tatsächlich saubere Oberflächen erhält, ist noch umstritten. Nach einer neuen Arbeit von Dillon (Lit.49), in der ein früherer Befund von Wehner (Lit.50) genauer untersucht wird, erkennt man auch auf den mit Argon bombardierten Oberflächen, bei Betrachtung mit einem Elektronenmikroskop, Ätzgruben (Oxyde?), während man auf Elektronenbeugungsaufnahmen mit langsamen Elektronen keine entsprechenden Interferenzlinien erhält.

Unsere Oberflächen waren nicht atomar rein, doch war bei unserer Herstellung eine Ätzung vermieden worden. Durch die Ätzung entstehen an der Oberfläche beständige Oxyde (Lit.51,52,57,58), durch welche ihre Eigenschaften völlig verändert werden können. Diese festhaftenden Oxyde (GeO_2 !?) kann man nur ganz schwer und unvollständig wieder entfernen.

5.2 Nicht adsorbierte Gase

Die Mehrzahl der Autoren findet für die Gase He, Ar, H_2 , N_2 , CO, CO_2 und C_2H_4 keine Adsorption. Bei den Messungen von Law muß beachtet werden, daß er den Gasdruck mit einem Ionisationsmanometer bestimmte. Er hat also nicht die Adsorption von molekularen, sondern teilweise auch atomaren Gasen gemessen. Die Messungen von Tamaru wurden mit einem Germanium durchgeführt, welches bei ca. $300^\circ C$ aus German (GeH_4) bei sehr schlechtem Vakuum hergestellt worden war. Er findet bei allen seinen Untersuchungen Ergebnisse, die von denen aller anderen Autoren stark abweichen. Unsere Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten anderer Autoren, die auch keine Adsorption dieser Gase fanden (s.5.1). Die reversible Widerstandserniedrigung bei $-196^\circ C$ ist eindeutig auf die Temperaturerhöhung durch Wärmeleitung der Gase zurückzuführen (s.Abb.14). Rosenberg und Martel haben in diesem Zusammenhang eindrucksvolle Untersuchungen durchgeführt (Lit.53). Sie hatten bei der Kryptonadsorption an Germaniumpulver bei $-196^\circ C$ eine 0,5 W Glühlampe in das mit flüssigem Stickstoff gefüllte Dewargefäß getaucht, in welchem auch das Adsorptionsgefäß steckte. Der Druck erhöhte sich von 1,1 auf $6,0 \cdot 10^{-3}$ Torr und blieb solange konstant, bis die Lampe wieder ausgeschaltet wurde. Nach dem Ausschalten stellte sich wieder der Anfangsdruck von $1,1 \cdot 10^{-3}$ Torr ein. Man heizte gewissermaßen die Probe mit Licht auf! Gleiche Effekte traten auch auf, wenn eine 100 W Lampe 60 cm vom Dewargefäß entfernt war. Man muß bei Adsorptionsmessungen bei geringem Gasdruck den Lichteinfluß ausschalten.

Die Temperaturerhöhung durch Wärmeleitung bei unseren Versuchen betrug höchstens einige Grade, wie man aus der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes berechnen kann.

5.3 Adsorbierte Gase

Green (Lit.38) hat für die Adsorption an Germanium gefunden, daß eine "Wasserstoff-Bindung" möglich sein muß, wenn die Adsorption erfolgen soll. Er diskutiert alle Bindungskräfte, die möglich sind, wobei er zu dem Schluß gelangt, daß nur elektrostatische Wechselwirkung die Ergebnisse befriedigend erklären kann. Die Größe der elektrostatischen Wechselwirkung beträgt für Wasser je nach dem, welche Molekülform angenommen wird, 11,5 oder 12,5 kcal/mol. Für Methanol und Aceton erhält man ähnliche Werte.

Sowohl bei NH_3 als auch bei $HCOOH$ ist eine derartige Wasserstoffbindung möglich.

5.31 NH_3 (s.4.541)

Für NH_3 ergibt sich eine Reaktion 2. Ordnung (s.Abb.22a). Eine Elovich-Gleichung wird durch die Meßwerte nicht erfüllt (s.Abb.22b).

Wenn man die Annahme macht, daß auf jedem Quadratzentimeter Germaniumoberfläche gleichviele NH_3 -Moleküle chemisorbiert werden, ergibt die formale Rechnung, daß pro NH_3 -Molekül 2,2 Elektronen geliefert werden (s.4.541), da der Widerstand des p-Germaniums zunimmt. Dies könnte daraufhindeuten, daß die Chemisorption an zwei Punkten der Oberfläche erfolgt.

Angaben über die Art der Bindung lassen sich jedoch aus den elektrischen Messungen nicht entnehmen.

5.32 HCOOH (s.4.542)

Die ersten 60" der HCOOH -Chemisorption lassen sich durch eine Reaktion 2. Ordnung beschreiben; doch erfüllt sie nach 60" unsere Messpunkte nicht mehr. Ab 15" genügen die Werte einer Reaktion 1. Ordnung (s.Abb.23a). Durch die Messpunkte wird auch eine Elovich-Gleichung erfüllt (s.Abb.23b). Wenn man die ΔR vs. Δp -Werte aufträgt, erhält man eine Gerade, die nicht durch den Nullpunkt geht (s.Abb.23b, Adsorption an den Glaswänden!).

Die Adsorption der Ameisensäure an den Glaswänden hängt davon ab, wieviele Versuche bereits durchgeführt wurden und läßt sich nur schwer bestimmen.

Bei der ersten HCOOH -Zugabe erhält man im Zeitraum 0 - 120" 2,6 Elektronen pro HCOOH -Molekül, wenn man die Adsorption an den Glaswänden nicht vom gesamten Druckabfall abzieht. Wenn man für die HCOOH -Adsorption am Glas den Schnittpunkt der Geraden mit der Δp -Achse annimmt (s.Abb.23b), bekommt man zwischen 0 - 120" 9,4 Elektronen pro HCOOH -Molekül. Für die Zeit 15 - 120" erhält man 6,5 Elektronen/ HCOOH -Molekül.

Für die zweite HCOOH -Zugabe erhält man für die Zeiträume 0 - 120" 2,8 und für 15" - 60" 2,08 Elektronen/ HCOOH -Molekül, wenn man für den Anteil des Glases wieder den Schnittpunkt der Geraden mit der Δp -Achse annimmt (s.Abb.23b).

Vernünftige Angaben über die Art der HCOOH -Chemisorption lassen sich daher aus den elektrischen Messungen nicht gewinnen.

5.4 Sauerstoff

Wir wollen nun die Ergebnisse der O_2 -Behandlung genauer betrachten.

5.41 Die Meßergebnisse anderer Autoren

Dillon und Farnsworth (Lit.47) berichten, daß die Austrittsarbeit von Germanium bei 10^{-9} Torr nach einem Argonbeschuß den Wert 4,78 eV besitzt. Bei einer O_2 -Zugabe von 10^{-6} Torr erhöht sie sich auf 4,96 eV. Bei weiterer O_2 -Zugabe von 10^{-5} Torr fällt sie auf 4,90 eV. Durch Aufheizen auf $500^\circ C$ erhält man wieder 4,78 eV. Es wird die Vermutung geäußert, daß bei 4,90 eV eine locker gebundene 2. Sauerstofflage gebildet wird. Fowler (Lit. 61) berichtet ähnliche Ergebnisse. Handler (Lit.56) mißt die Oberflächenleitfähigkeit (σ). Bis 10^{-6} Torr O_2 erhöht sich σ , während bei einem grösseren Druck σ auf den Wert fällt, der ohne Ionenbombardement gemessen wurde. Dieser Wert wird für das kompakte Germanium angenommen, während für die Leitfähigkeitserhöhung bei der O_2 -Behandlung Oberflächenzustände verantwortlich sein sollen. Handler erklärt seine Ergebnisse so, daß zunächst O^- adsorbiert wird, welches dann bei 10^{-5} Torr O_2 in ein Peroxyd übergeht. Er hält aber dieses Peroxyd nicht für sehr wahrscheinlich. In neueren Arbeiten (Lit.64,31,65) findet er dasselbe Verhalten bei Sauerstoffzugabe für die Leitfähigkeit, während der Hallkoeffizient durch ein Minimum geht, wenn σ maximal ist.

Viele Autoren beschäftigten sich auch mit schnellen und langsamen Oberflächenzuständen (51,58,62,66,67), die sich auf oder unter der Germaniumoxydschicht von 10^{-7} cm Dicke befinden, an welche sich dann eine Raumladungszone von ca. 10^{-4} cm Dicke anschließt (vgl. bes.Lit.58). Petritz (Lit.24,25) und Schrieffer (Lit.63) beschäftigten sich theoretisch und experimentell mit derartigen Raumladungszonen im Germanium.

5.42 Deutungsmöglichkeiten für unsere Messungen

Unsere Messungen stehen in völliger Übereinstimmung mit den in 5.41 erwähnten Arbeiten. Bei unserem Vakuum von 10^{-6} Torr bekommen wir bei $25^\circ C$ immer eine Leitfähigkeitsverminderung (s.Abb.26, 4.63 und 4.651). Daß die Widerstandserhöhung (d.h. Leitfähigkeitsverminderung) bei $500^\circ C$ wesentlich beträchtlicher ist (s.Abb.27, 4.64 und 4.654), läßt sich leicht verstehen, wenn man eine oberflächliche Oxydation annimmt, die bei dieser hohen Temperatur sicher eintritt. Bei $-196^\circ C$ bekommen wir jedoch eine Leitfähigkeitserhöhung. Was bei den in 5.41 erwähnten Autoren das gute Vakuum (10^{-9} Torr) bewirkte, können wir durch die Erniedrigung der Temperatur auf $-196^\circ C$ erreichen. Das gleiche Verhalten unserer Schichten beweist, daß unser "in situ" aufgedampftes Germanium oberflächlich doch sehr rein ist, trotz unseres schlechteren Vakuums. Es liegen jedoch noch keine Vergleichsmessungen bei tiefen Temperaturen vor.

Wir wollen verschiedene Möglichkeiten ins Auge fassen, um unsere Meßergebnisse zu deuten.

1.) Das unterschiedliche Verhalten von reinen Germaniumoberflächen gegenüber Sauerstoff ist durch Oberflächenzustände hervorgerufen. Die Konzentration dieser Zustände ist jedoch nicht groß genug (ca. 10^{12} Zustände/cm²), um die Effekte befriedigend zu erklären.

2.) Es tritt eine Inversion des Leitungstypes der Germaniumoberfläche ein. Gegen diese Möglichkeit sprechen die Befunde von Handler, dessen Oberfläche stark p-leitend ist (Lit.56). Auch das Verhalten unserer Germaniumoberflächen gegenüber HCOOH (s.6.3) spricht für ein p-Germanium an der Oberfläche.

3.) Durch eine "Oxydation" (oder "Chemisorption") der Germaniumoberfläche wird ebenfalls eine Leitfähigkeitsverminderung hervorgerufen, als deren Folge die effektive Schichtdicke vermindert wird. Die Oxydschicht ist mit einer Raumladungszone verbunden (z.B.Lit.58), in welcher die Ladungsträger teilweise lokalisiert sind und eine kleinere Beweglichkeit besitzen (Lit.24,25 und 63). Die Dicke dieser Raumladungszone an der Oberfläche nimmt Petritz (Lit.24,25) mit 6700 Å an!

5.43 Diskussion unserer Meßergebnisse

Wir wollen nun versuchen, unsere Versuchsergebnisse durch eine Oxydation der Germaniumoberfläche zu deuten, die mit einer effektiven Schichtdickenverminderung durch das Entstehen einer Raumladungszone verbunden ist (s.5.42, 3. Deutungsmöglichkeit).

-196°C (s.4.61, 4.651 und Abb.25)

Bei einer reinen Germaniumschicht tritt bei -196°C immer eine Erhöhung der Defektelektronenkonzentration ein, d.h. dem p-Germanium werden durch den Sauerstoff Elektronen entzogen, wodurch die Anzahl der Defektelektronen erhöht wird. Bei -196°C würde also Chemisorption des Sauerstoffes unter Elektronenentzug stattfinden (ohne gleichzeitiges Auftreten einer Raumladungszone). Dieses Verhalten ist jedoch wegen der tiefen Temperatur erstaunlich.

Die formale Berechnung der Elektronenbeanspruchung E ergibt -2 Elektronen/O₂-Molekül (s.4.651). Die Chemisorption könnte also als Peroxyd an zwei Germaniumatomen erfolgen, wobei dem p-Germanium zwei Elektronen entzogen werden.

-78°C (s.4.62, 4.652 und Abb.24)

Bei -78°C herrscht nun ein völlig anderes Verhalten, da eine Verminderung der Defektelektronenkonzentration eintritt. Aus Versuch Nr. 1 der Abb.24 kann man entnehmen, daß in den ersten Sekunden der Widerstand zunächst ebenso wie bei -196°C abnimmt, doch schon nach 10" ist eine

Widerstandserhöhung festzustellen. Dieses Verhalten stellt sich nur bei der ersten O_2 -Behandlung der reinen Schicht ein!

Wir müssen bei $-78^\circ C$ bereits eine gewisse Art von "Chemisorption oder Oxydation" annehmen, die mit dem Entstehen einer Raumladungszone verbunden ist, in der die Ladungsträger lokalisiert sind. Jedenfalls erniedrigt sich bei dieser Temperatur bereits die Defektelektronenkonzentration.

Wir erhalten bei $-78^\circ C$ den Fall, der bei Dillon (Lit.47), Fowler (Lit.61) und Handler (Lit.56,64,65) bei einem Druck von 10^{-3} Torr O_2 gegeben ist.

Wenn man formal wieder die Elektronenbeanspruchung E berechnet (s.4.652), ergeben sich +2 Elektronen/ O_2 -Molekül. Vielleicht erfolgt die "Oxydation" als O^- (?). Es ist natürlich fraglich, woher der Sauerstoff bei $-78^\circ C$ die Dissoziationsenergie von 117 kcal bekommt! Genaue Aussagen über die Art dieser "Oxydation" lassen sich jedoch aus den elektrischen Messungen nicht gewinnen.

+25°C (s.4.63, 4.653 und Abb.26)

Bei $+25^\circ C$ ergibt sich ebenfalls eine Erniedrigung der Defektelektronenkonzentration. Bei dieser Temperatur ist eine oberflächliche "Oxydation" des Germaniums wahrscheinlicher als bei $-78^\circ C$. Für Germanium gilt ein logarithmisches Oxydationsgesetz (Lit.45,68). Nach Engell (Lit.69) werden bei Raumtemperatur Anlaufschichten von 50 - 200 Å Dicke gebildet. Bei $25^\circ C$ ist die dadurch hervorgerufene Raumladungszone ausgeprägter als bei $-78^\circ C$.

Bei formaler Berechnung der Elektronenbeanspruchung E (s.4.653) ergeben sich für die Zeiten von 0 - 15" +5,2 Elektronen/ O_2 -Molekül, für 0 - 30" +5,0, für 0 - 120" und 0 - 240" +4,76, während für 30 - 90" +3,15 und für 30 - 150" +4,14 Elektronen/ O_2 -Molekül. Man könnte hier an eine "Oxydation" durch O^{--} Ionen denken, doch läßt sich dies nicht aus den elektrischen Messungen begründen!

+500°C (s.4.64, 4.654 und Abb.27)

Bei $500^\circ C$ tritt sicher eine Oxydation ein, als deren Folge sich die Defektelektronenkonzentration beträchtlich erniedrigt. Für die Elektronenbeanspruchung E ergeben sich jetzt viel zu große Werte. Aus Versuch Nr. 3 der Abb.28 würden bei formaler Berechnung ca. +100 Elektronen/ O_2 -Molekül folgen.

Bei $500^\circ C$ werden die Verhältnisse ausserdem noch durch das "dubiose GeO " undurchsichtig, über dessen Eigenschaften nur sehr wenig bekannt ist (z.B.Lit.42,43,45).

Durch eine "Oxydation", die mit einer effektiven Schichtdickenverkleinerung (durch das Auftreten einer Raumladungszone unter der Oxydschicht) verbunden ist, lassen sich unsere Versuche im Temperaturintervall von

von -200° bis $+500^{\circ}\text{C}$ befriedigend erklären.

Meßergebnisse anderer Autoren liegen leider nur bei Raumtemperatur vor. Ihre Ergebnisse (s.5.41) bei 25°C lassen sich mit unserer Deutungsmöglichkeit besser verstehen. Bei einem Druck bis 10^{-6} Torr wird der Sauerstoff unter Elektronenentzug ($\hat{=}$ Leitfähigkeitsvergrößerung bei p-Ge) chemisorbiert. Wenn noch mehr Sauerstoff zugegeben wird (z.B. 10^{-4} Torr), geht die Chemisorption in eine "Oxydation" über, die mit dem Auftreten einer Raumladungszone verbunden ist, in der die Ladungsträger teilweise lokalisiert und nicht mehr so stark beweglich sind. Als Folge dieser Raumladungszone, die eine effektive Schichtdickenverminderung darstellt, wird eine kleinere Leitfähigkeit gemessen.

6.0 Die Germaniumschichten als Katalysatoren

Unser Bestreben war die Änderung der Elektronenkonzentration des "Katalysators" Germanium während einer chemischen Reaktion zu bestimmen. Es wurden insgesamt drei Reaktionen untersucht, von denen bereits bekannt war, daß bei ihnen das Germanium katalytisch wirksam ist. Als erste Reaktion untersuchten wir die Äthylenhydrierung.

6.1 Die Äthylenhydrierung

Krawczynski (Lit.8,9,70) untersuchte die Äthylenhydrierung an Eigenhalbleitern und an den halbleitenden III-V-Verbindungen in einer Strömungsapparatur mit Wärmeleitfähigkeitszellen. Er fand, daß bei p-Germanium die Hydrierung manchmal schon bei 50° - 100°C begann. Die Umsätze bewegten sich um einige Promille der Gesamtmenge. Wir wollten stationär messen und unsere Nachweisgrenze lag bei ca. 1 - 3 % Umsatz je nach herrschendem Druck. Sowohl C_2H_4 als auch H_2 werden von Germanium nicht adsorbiert, was bereits in Absatz 4.4 untersucht wurde. Auch bei einer Äthylenzugabe bis 500°C der Ge-Schicht ist weder eine irreversible Widerstandsänderung noch eine Adsorption festzustellen. Es wurden nun jeweils Versuche bei 25° , 150° , 250° , 400° und 500°C durchgeführt, wobei zuerst die H_2 -Zugabe und dann die C_2H_4 -Zugabe erfolgte.

Bei einer anderen Versuchsreihe erfolgte zuerst die C_2H_4 -Zugabe und darauf die H_2 -Zugabe. Alle diese Versuche verliefen ohne messbaren Druckabfall. Auch änderte sich der Widerstand der Germaniumschichten nicht irreversibel. Die Kurven haben alle das gleiche Aussehen wie die in Absatz 4.4 für die jeweilige Temperatur gezeichneten. Es wurde daher davon abgesehen, einige Kurven zu zeichnen, da sie nichts Neues bringen würden.

In unserer Anordnung, die um eine Zehnerpotenz unempfindlicher ist als die Methode mit Wärmeleitfähigkeitszellen, läßt sich keine Äthylenhydrierung an Germanium bis 500°C feststellen. Jedenfalls ist sie, falls sie stattfindet, nicht mit einer Widerstandsänderung von mehr als $\pm 1\%$ verbunden.

6.2 Der Ammoniakzerfall

Aus den Vorversuchen mit Wärmeleitfähigkeitszellen ergab sich, daß das Ammoniak an Germanium erst bei Temperaturen über 500°C merklich zerfällt. Tamaru (Lit.40) findet jedoch bereits bei 300°C in einer statischen Meßmethode einen Ammoniakzerfall. Aus diesem Grunde wurde versucht, seinen Befund zu bestätigen.

In Abb.31 sind vier Ammoniak-Zugaben von verschiedenem Druck bei 500°C gezeichnet. Es wurden p , R und T als Funktion der Zeit aufgetragen. Bei der ersten NH_3 -Zugabe steigt der Widerstand nur schwach an. Nach 5' wird das NH_3 mit flüssiger Luft ausgefroren, um evtl. vorhandene Reaktionsprodukte nachzuweisen. Der Druck fällt sofort auf 10^{-4} Torr ab. In Kurve 2 erfolgte eine größere NH_3 -Zugabe. Die Widerstandserhöhung wird durch die Temperaturerniedrigung und durch NH_3 -Adsorption hervorgerufen. Nach 5' wird wieder das Ammoniak ausgefroren, wie auch bei der dritten und vierten NH_3 -Zugabe. Sogar bei einem Druck von 0,25 Torr NH_3 läßt sich kein Zerfallsprodukt feststellen, d.h. wenn ein Zerfall eintritt, ist er sicher kleiner als 1% $\text{NH}_3/\text{min.}$ bei einer Temperatur von 500°C der Germaniumschicht.

Der zeitliche Druckabfall ist auf die Adsorption des Ammoniaks an den Glaswänden und an der Germaniumschicht zurückzuführen. Wie groß der Anteil der Temperaturerniedrigung an der Widerstandsänderung ist, läßt sich aus Abb.21 (0,26 Torr CO_2) grob abschätzen. Auf Ammoniakadsorption entfällt ungefähr die Hälfte der Widerstandserhöhung.

Das Ammoniak erhöht von $25^{\circ} - 500^{\circ}\text{C}$ unter gleichzeitiger Adsorption den elektrischen Widerstand der Germaniumschichten.

Ein katalytischer Ammoniakzerfall läßt sich bis 500°C nicht feststellen. Wenn der Zerfall kleiner als 1% $\text{NH}_3/\text{min.}$ ist, können wir ihn in unserer Anordnung nicht mehr feststellen.

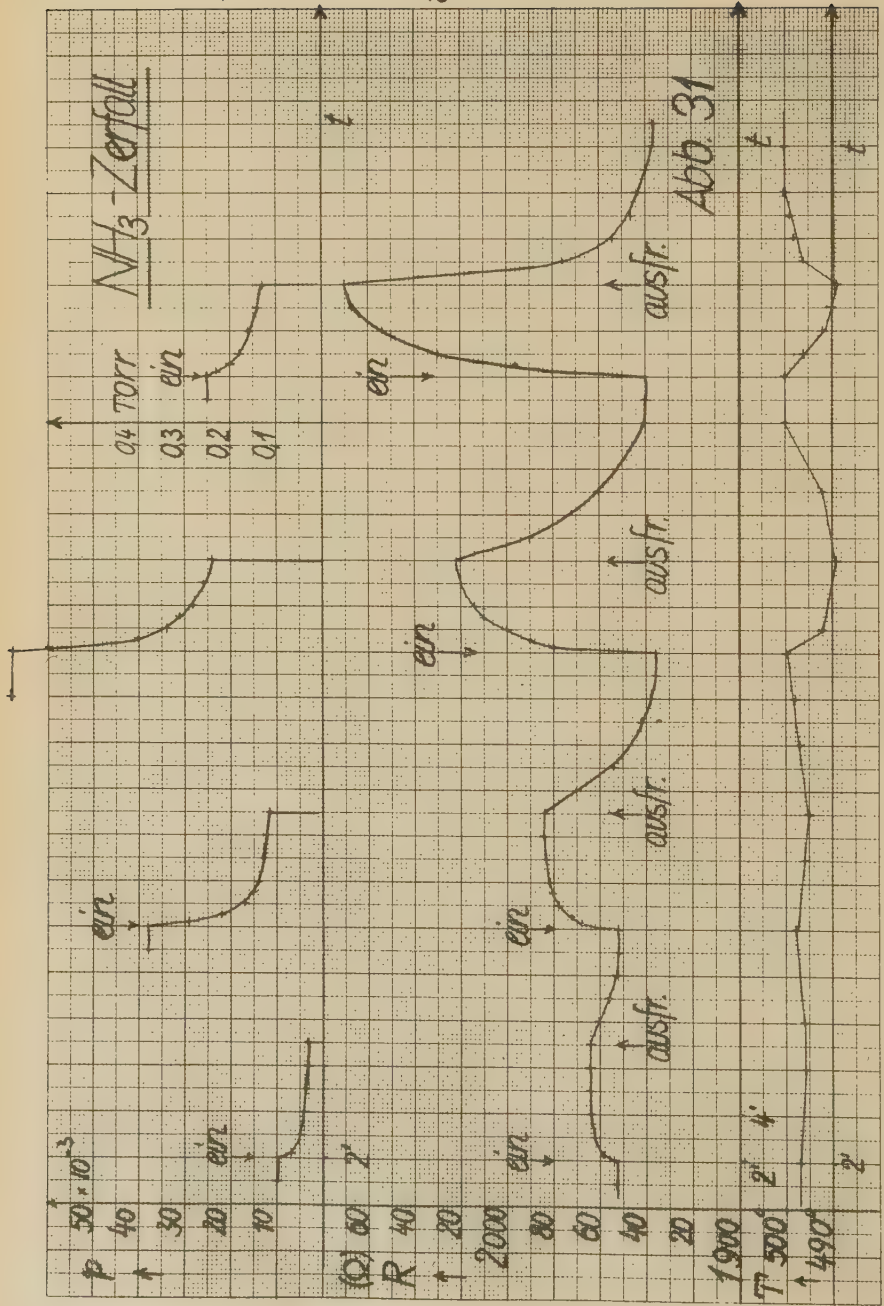
6.3 Der Ameisensäurezerfall

6.31 Der HCOOH -Zerfall an Germanium

In Tab.18 sind die Anfangswiderstände für einige Versuchsserien zusammengestellt, die teilweise in Abb.32 und 33 gezeichnet sind.

NH_3 -Zerfall

Abb. 31



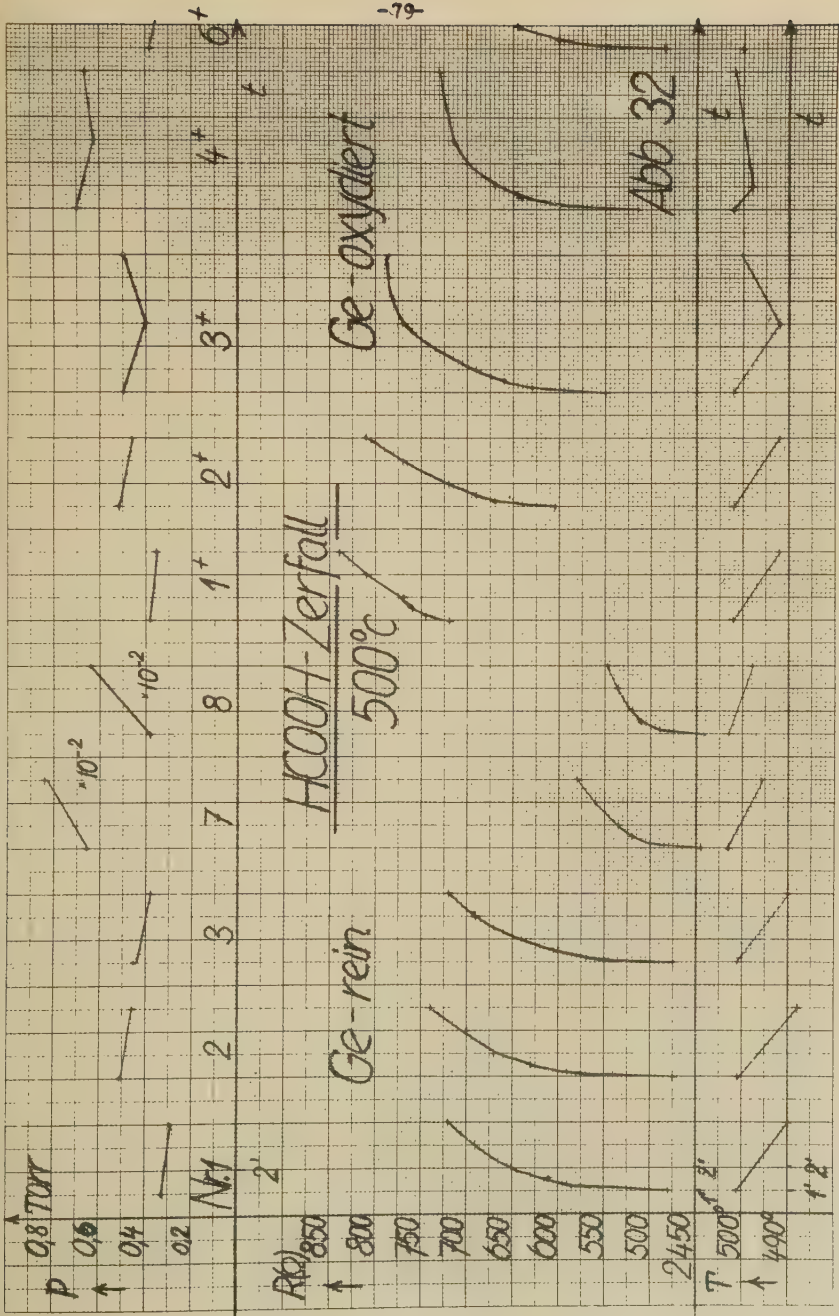


Tabelle 18 Reduktion der Germaniumschichten während des HCOOH-Zerfalls

Sauberes Germanium:			(Anzahl der Versuche)							
Vers. Serie	T (°C)	Anfangs-widerst. (Ω)	1	2	3	4	5	6	7	8
1	500°	R ₀	+2475	+2477	+2472	2435	2447	2456	+2466	+2442
2	458°	R ₀	2676	2701	2708	2709	2715			
3	403°	R ₀	3025	3062	3072	3093	3098	3097	3098	
4	414°	R ₀	++2931	++2990	++3012	++3020				
5	360°	R ₀	3313	3350	3380					
6	318°	R ₀	3594	3640						

Oxydiertes Germanium:

7	500°	R ₀	+2720	+2606	+2549	+2515	2485	+2485		
8	500°	R ₀	2644	2606	2562	2523	2503			
9	414°	R ₀	++3285	++3270	++3266	++3242	++3232			
10	360°	R ₀	3530	3575	3562					

+ = Kurven in Abb.32, ++ = Kurven in Abb.33 gezeichnet.

6.311 500°C

In Abb.32 sind Temperatur, Widerstand und HCOOH-Druck gegen die Zeit aufgetragen. Aus Platzgründen wurden nur die Punkte während des HCOOH-Zerfalls gezeichnet. Nach jeweils 3' wurde die noch vorhandene Ameisensäure in den Kühlfingern des Gaseinlaßteiles mit flüssiger Luft ausgefroren und der Gasdruck der Zerfallsprodukte (H₂ und CO!) bestimmt.

Bei vorhergehenden Messungen wurde immer ein zu großer Zerfall festgestellt, da nach dem Ausfrieren noch ein restlicher HCOOH-Dampf vorhanden war. Erst nach Anblasen eines U-förmigen Rohres (s.Abb.1), unmittelbar an Hahn H3, welches mit einem Dewargefäß abgekühlt werden konnte, gelang es, die gesamte Ameisensäure in den Kühlfingern des Gaseinlaßteiles zu kondensieren.

Der Anfangswiderstand von Versuch Nr. 2 in Abb.32 stellt zugleich den Endwiderstand von Versuch Nr. 1 dar.

Aus den Kurven Nr. 1 - 3 kann man erkennen, daß die gesamte Germaniumoberfläche mit HCOOH bedeckt ist. Die Widerstandserhöhung ist nach gleichen Zeiten immer dieselbe, trotz verschiedenen HCOOH-Druckes. Die geringfügige Erhöhung bei Nr. 2 ist auf die größere Temperaturerniedrigung durch den höheren HCOOH-Druck zurückzuführen. Über die Chemisorption der Ameisensäure am Germanium lassen sich aus dem Druckabfall keine Schlüsse ziehen, da die Adsorption an den Glaswänden davon abhängt, wie viele Versuche bei derselben Temperatur bereits unternommen wurden. Die HCOOH-Chemisorption bei 500°C ist völlig reversibel. Nach Abpumpen der Reaktionsprodukte stellt sich wieder der ursprüng-

liche Widerstand ein. Man kann diesen Befund auch aus den Versuchen Nr. 1 - 8 bei 500°C der Tab.18 entnehmen. Die Widerstandserniedrigung Ab Versuch Nr. 4 ist auf eine erhöhte Temperatur zurückzuführen. Jedenfalls nimmt der Widerstand während einer Meßreihe eher ab als zu (Reinigung!).

Wie ändern sich die Verhältnisse, wenn nicht genügend HCOOH vorhanden ist, um die gesamte Germaniumoberfläche zu bedecken?

In Abb.32 sind zwei derartige Versuche Nr. 7 und 8 gezeichnet. Bei Versuch Nr. 7 beträgt der HCOOH-Druck am Anfang $6,3 \cdot 10^{-2}$ und erreicht nach 3 Minuten $8,2 \cdot 10^{-2}$ Torr. Diese Druckerhöhung ist auf die Reaktionsprodukte (H_2 , CO, CO_2) zurückzuführen, die vom Germanium und vom Glas nicht adsorbiert werden, während gleichzeitig HCOOH und das entstehende Wasser durch Adsorption verschwinden. Die Widerstandskurve verläuft ebenso wesentlich anders als bei Versuch Nr. 1 - 3. Bei den Versuchen Nr. 7 und 8 ist nicht genügend HCOOH vorhanden, um die gesamte Oberfläche zu bedecken, ausserdem zerfällt HCOOH laufend. Daher tritt nach der Anfangsperiode von 30" nur noch eine geringe Widerstandserhöhung ein. Dies kann man sehr deutlich aus Versuch Nr. 8 erkennen. Hier wurden nur $3,9 \cdot 10^{-2}$ Torr HCOOH zugegeben, wobei die Widerstandserhöhung nach 30" wahrscheinlich ganz auf die Temperaturerniedrigung durch die große Wärmeleitung des entstehenden Wasserstoffes zurückzuführen ist (vgl. Abb.19). Bei den Versuchen Nr. 7 und 8 ist die gesamte Ameisensäure nach 3 Minuten zerfallen.

Was geschieht, wenn die Oberfläche der Germaniumschicht bereits mit Sauerstoff bedeckt ist?

In Abb.32 sind 5 Versuche mit oxydiertem Germanium gezeichnet. In Versuch Nr. 1⁺ ist die gesamte Germaniumoberfläche mit Oxyd bedeckt (In Abb.28 ist für die gleiche Germaniumschicht die Oxydation gezeichnet). Die Widerstandserhöhung ist in der ersten Minute gering und wird laufend grösser. Dies bedeutet, daß durch den atomaren Wasserstoff, der beim HCOOH-Zerfall entsteht, das Germaniumoxyd reduziert wird. Der Zerfall ist am oxydierten Germanium fast genau so groß wie am reinen. Nach dem Entfernen der Reaktionsprodukte vermindert sich der Widerstand beträchtlich. In Tabelle 18, Serie 6 und 7 sind die Anfangswiderstände der einzelnen Versuche zusammengestellt. Nach dem fünften Versuch ist die gesamte Germaniumoberfläche reduziert, und wir erhalten den gleichen Anfangswiderstand wie beim reinen Germanium.

Kurve Nr. 2⁺ in Abb.32 ist etwas flacher und um 150Ω zu höheren Widerständen verschoben als die entsprechenden Kurven Nr. 1 - 3. Die Versuche Nr. 3⁺ und 4⁺ erstreckten sich über 6 Minuten, wobei die Temperatur nachgeregelt wurde. Nach dem Versuch Nr. 4⁺ ist das Germanium re-

duziert. Versuch Nr. 5⁺ wurde im Druckbereich 10^{-2} Torr ausgeführt und zeigt dasselbe Verhalten wie Nr. 7 und 8 und wurde deshalb nicht gezeichnet. Von Versuch Nr. 6⁺ wurde nur noch die erste Minute gezeichnet. Die Kurvenform ist dieselbe wie bei Nr. 1-3.

6.312 458°C

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der Versuchsserie 2 bei 458° zusammengefaßt. Der Widerstand erhöht sich hierbei geringfügig. Wenn man die Temperatur wieder auf 500°C erhöht, verschwindet dieser zusätzliche Widerstand. Es handelt sich hierbei um eine Chemisorption von HCOOH oder des Reaktionsproduktes Wasser. Die Chemisorption von Wasser scheidet aus, da diese irreversible Widerstandserhöhung auch eintritt, wenn kein HCOOH mehr zerfällt. Ausserdem ist die entstehende Wassermenge sehr gering (s. 6.33).

6.313 414°C

Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur erhöht sich die irreversible Widerstandserhöhung durch HCOOH-Chemisorption.

In Abb. 33 sind vier Versuche bei 414°C gezeichnet. Die Widerstandserhöhung ist beim ersten Versuch am größten und bleibt nach dem zweiten Versuch praktisch konstant.

In Abb. 33 befinden sich auch die Kurven für 5 Versuche an oxydierten Germaniumschichten. Durch den HCOOH-Zerfall, der hier wesentlich geringer ist als bei 500°, tritt auch wieder eine Reduktion der Germaniumschichten ein, doch überlagert sich dieser Reduktion die Chemisorption der Ameisensäure, so daß im Endergebnis der Widerstand nicht stark erniedrigt wird. Als Folge davon wird der Endwiderstand des reinen Germaniums nicht erreicht. In Kurve Nr. 5⁺ wurde die Temperatur nachgeregelt, so daß man sie nicht ohne weiteres mit Nr. 1⁺ bis 4⁺ vergleichen kann.

6.314 360°C

Hier ergibt sich qualitativ dasselbe Verhalten wie bei 414° und 458°. Die Versuchsserien 4, 5 und 6 der Tabelle 18 wurden nacheinander ermittelt. Deshalb ist hier beim Erniedrigen der Temperatur die Widerstandserhöhung klein, da die Germaniumschicht bereits bei der höheren Temperatur mit einem gewissen Prozentsatz HCOOH bedeckt bleibt. In Absatz 6.34 werden wir die adsorbierten HCOOH-Moleküle abschätzen.

Auch am oxydierten Germanium (Versuchsserie 10) tritt jetzt eine Widerstandserhöhung ein. Die Chemisorption überwiegt jetzt, da nur noch wenig HCOOH zerfällt und folglich auch wenig atomarer Wasserstoff an

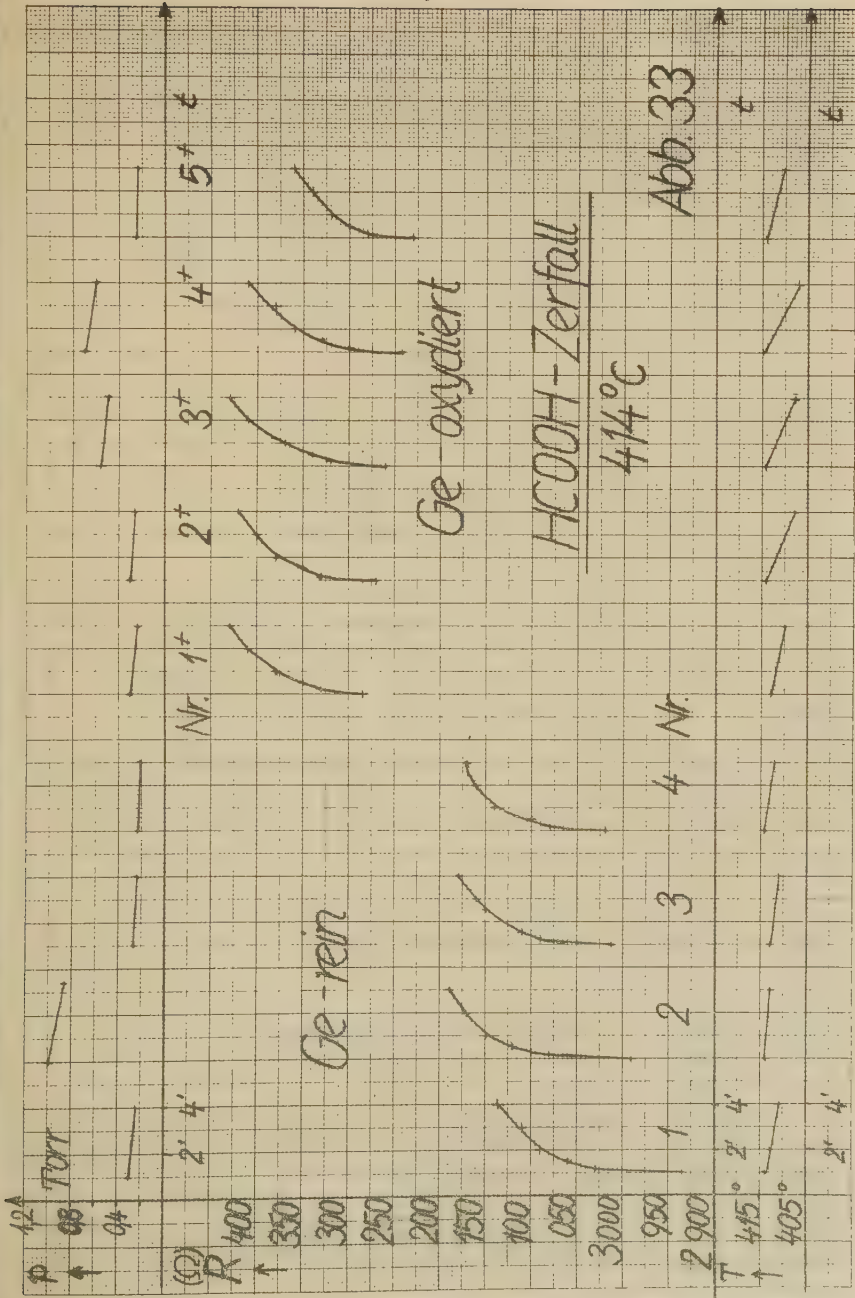


Abb. 33

HCOOH-Zerfall

414°C

der Germaniumoberfläche entsteht.

6.315 320°C

Bei 320° ist zwar auch noch ein HCOOH-Zerfall vorhanden, doch ist er gering.

Bei weiterem Erniedrigen der Temperatur zerfällt kein HCOOH mehr. Der Widerstand der Germaniumschicht nimmt bei weiterer HCOOH-Chemisorption laufend irreversibel zu, bis die gesamte Oberfläche mit HCOOH bedeckt ist. Das Verhalten von HCOOH bei 25° wurde in Absatz 4.53 geschildert.

6.32 Bestimmung der Reaktionsprodukte

Um zu entscheiden, ob es sich beim Zerfall der Ameisensäure um eine Dehydrierung oder um eine Dehydratisierung handelt, wurden die Reaktionsprodukte mit einem Massenspektrometer untersucht. Zu diesem Zweck wurden im Gaseinlaßteil bei den verschiedenen Temperaturen Ampullen mit den fraglichen Gasen entnommen. Alle kondensierbaren Gase wurden zuerst bei -183° oder -196°C ausgefroren, so daß nur H₂ und CO abgefüllt wurden. Die Gasdrucke bewegten sich zwischen 10⁻¹ und 10⁻³ Torr.

Mit unserem Massenspektrometer der Fa. CEC Typ 21-611 konnte nur qualitativ festgestellt werden, daß sowohl Wasserstoff als auch Kohlenmonoxyd vorhanden sind. Die genaue quantitative Analyse mit einem Massenspektrometer der Fa. Atlas Typ CH 3 lieferte folgende Ergebnisse.^x

Tabelle 19 HCOOH-Zerfall an Germanium + Glas

T (°C)	Probe	P Torr	H ₂	CO	O ₂	Ar	CO ₂	H ₂ %	CO %
500°	1	0,22	595	60	4	4	3	90	10
450°	2	0,10	1120	120	8	4	4	91	9
400°	3	0,04	96	5	2	4	2	95	5

HCOOH-Herfall an den Glaswänden

500°	4	0,07	390	45	2	2	1	89	11
450°	5	0,03	240	12	0	2	1	95	5

Die Peaks sind im empfindlichsten Bereich des Massenspektrometers gemessen. Die Wasserstoffwerte sind noch durch die spezifische Ionisation für H₂ und CO korrigiert.

^xDiese Untersuchungen führte Herr Dr.K.Habfast aus, wofür ihm nochmals recht herzlich gedankt sei.

An Germanium hat man also bei 500°C 90% Dehydrierung und 10% Dehydrtisierung, bei 400°C verschieben sich die Werte zu 95 % H₂ und 5 % CO.

Der katalytische HCOOH-Zerfall an den Glaswänden führt fast zu den gleichen Prozentsätzen an CO. Das Wassergasgleichgewicht liegt bei ca. 500°C bereits bei 5 % CO und 95 % CO₂, so daß ein Teil des CO vielleicht erst sekundär entstanden ist.

Germanium verhält sich beim HCOOH-Zerfall wie ein Metall.

6.33 Die Ermittlung der Aktivierungsenergie

Bevor wie die Aktivierungsenergie berechnen, müssen wir den Einfluß der Glaswände kennen.

6.331 Der katalytische Einfluß der Glaswände

Es wurden Versuche ohne Germaniumschicht im Druckbereich von 10⁻²-1 Torr unternommen. Dabei stellte sich heraus, daß der Zerfall am Glas die Hälfte des gemessenen Gesamtzerfalles bei den jeweiligen Drucken betrug. Was wir so ermittelt hatten, ist aber nicht der wirkliche Glaswert, da ja die Glasfläche, welche sonst mit Germanium bedeckt war, auch katalytisch wirksam war. Aber gerade sie dürfte einen grossen Einfluß haben, da sie sich auf der hohen Temperatur befand (s. Abb. 2). Ausserdem befinden sich auf dieser Glasfläche vier Molybdänpunkte von 0,5 mm Ø.

An der Stelle, an der sich der Ofen befindet, hat das Glasrohr des Glaseinsatzes eine höhere Temperatur als das Thermoelement anzeigt, welches die Temperatur im Abstand von 5 - 8 mm Entfernung (je nach verwendetem Glaseinsatz) vom Ofen mißt. Zum wirklichen katalytischen HCOOH-Zerfall am Glas trägt im wesentlichen nur die Zone des Glasrohres um den Ofen und teilweise die innere Glasblende bei (s. Abb. 2), da sich alle anderen Glasteile auf einer tieferen Temperatur befinden.

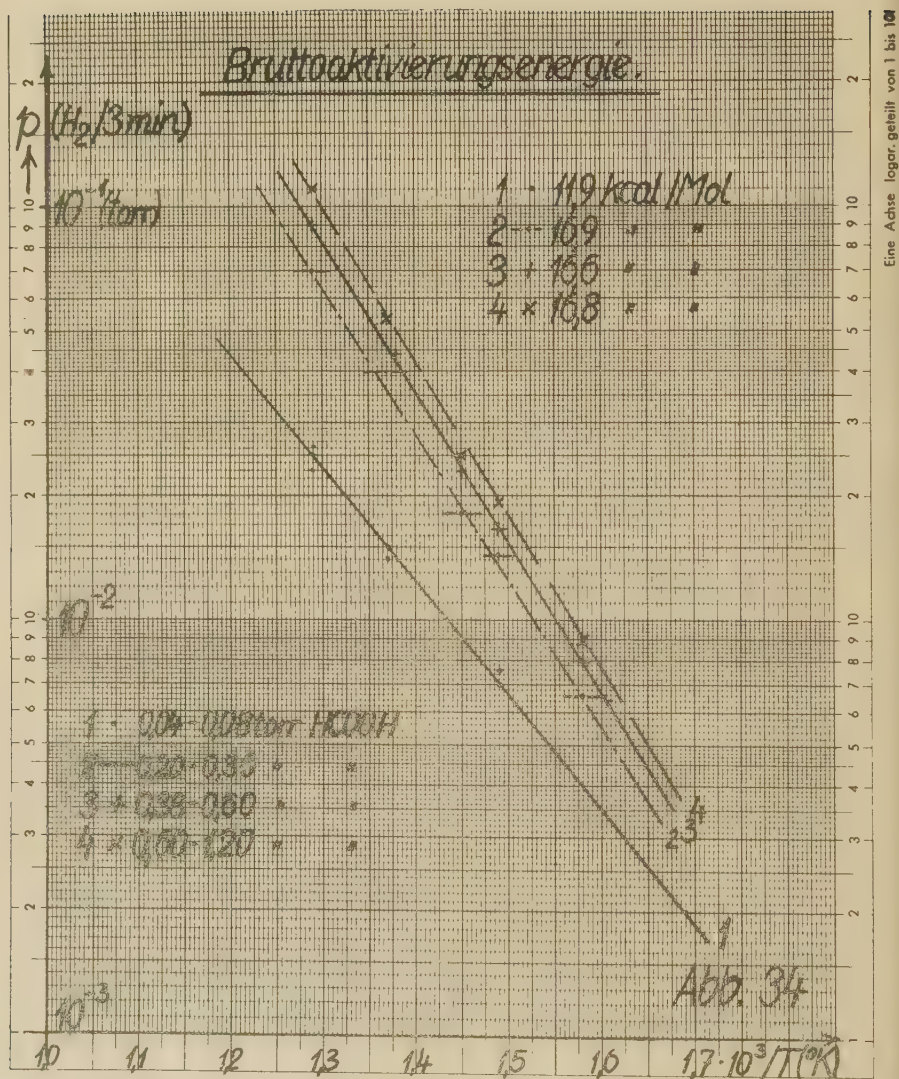
Es ist prinzipiell unmöglich, in unserer Anordnung den wahren Zerfall am Glas zu messen, ohne daß die Glasfläche mitgemessen wird, auf welcher sich sonst das Germanium befindet.

Wir können daher nur den gesamten HCOOH-Zerfall auswerten, ohne ihn in einen Anteil für Germanium und einen anderen für Glas aufspalten zu können.

6.332 Die Ermittlung der Aktivierungsenergie für den gesamten HCOOH-Zerfall

Wir werten unsere Messungen nach der Arrheniusschen Gleichung aus:

$$k = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \text{oder} \quad \log k = \log A - \frac{Q}{RT \cdot 2,3}$$



Für eine Reaktion nullter Ordnung ergibt sich die wahre Aktivierungsenergie, wenn man den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k gegen die reziproke absolute Temperatur T aufträgt.

Unsere Versuche wurden nun so ausgewertet, daß man den Wasserstoffdruck, der nach 3 Minuten vorhanden ist, gegen die reziproke absolute Temperatur aufträgt. Wenn man die Punkte für die gleichen HCOOH-Drucke durch eine Gerade verbindet, kann man aus der Steigung dieser Geraden eine Aktivierungsenergie berechnen.

Für den Druckbereich von 10^{-2} Torr ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 11,9 kcal/Mol. (s. Abb. 34).

Für die Druckbereiche 0,25 - 0,38 Torr HCOOH 16,9 kcal/Mol

0,38 - 0,60 " " 16,6 " "

0,60 - 1,20 " " 16,8 " "

Mittelwert 16,8 kcal/Mol

ergibt sich als Mittelwert eine Aktivierungsenergie von 16,8 kcal/Mol.

Dies sind Brutto-Aktivierungsenergien, welche für den Gesamtumsatz (Germanium + Glas) gelten. Da es unmöglich ist, den Einfluß des Glases exakt zu bestimmen (s. 6.331), kann die Aktivierungsenergie für das Germanium allein nicht ermittelt werden. Wir wollen deshalb auch aus dieser Aktivierungsenergie keine weiteren Folgerungen ziehen.

Penzkofer (Lit. 9,71) fand als Aktivierungsenergie 33 kcal/Mol für p-Germanium. Bei seinen Versuchen lag jedoch die nullte Ordnung vor. Bei uns liegt eine gebrochene Ordnung vor, da der Zerfall vom herrschenden Druck abhängig ist. Unsere scheinbaren Bruttoaktivierungsenergien sind um die Adsorptionswärmen kleiner als die wahren Aktivierungsenergien.

6.4 Quantitative Auswertung des HCOOH-Zerfalls

6.41 Die Defektelektronenkonzentrationserniedrigung durch die HCOOH-Chemisorption

Der elektrische Widerstand der Schichten nimmt bei der HCOOH-Chemisorption zu, was bedeutet, daß die Defektelektronenkonzentration abnimmt, da es sich um p-Germanium handelt. Die Ameisensäure liefert also dem p-Germanium Elektronen, als deren Folge Defektelektronen verschwinden.

6.411 Die HCOOH-Chemisorption an reinem Germanium

a) Die gesamte Germaniumoberfläche ist mit HCOOH bedeckt.

Es wird zunächst die Abnahme der Defektelektronenkonzentration während der Chemisorption und während der Katalyse berechnet, wenn genügend HCOOH vorhanden ist, die gesamte Oberfläche zu bedecken.

500°C

Aus dem Vergleich der Kurven Nr. 1 - 3 der Abb.32 mit Kurve Nr. 1⁺ (oxydiert) und 3⁺ folgt, daß die gesamte Oberfläche mit HCOOH bedeckt ist.

Die Abnahme der Defektelektronenkonzentration während der Chemisorption wird für Versuch Nr. 1 der Abb.32 für die angegebenen Zeiten berechnet.

0 - 60"

ohne Temperaturkorrektur:

$$\Delta n = n_0 \cdot \frac{\Delta R}{R_c} \quad (26a) \quad -\Delta n = \frac{11,2 \cdot 10^{18} \cdot 180}{2650} = 7,6 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -6,8\%).$$

Mit der Temperaturkorrektur (3 ‰ von R pro Grad) von 80Ω :

$$-\Delta n_T = \frac{11,2 \cdot 10^{18} \cdot 100}{2750} = 4,37 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -3,9 \%).$$

0 - 180"

ohne Temperaturkorrektur:

$$-\Delta n = \frac{11,2 \cdot 10^{18} \cdot 250}{2750} = 1,03 \cdot 10^{18} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -9,2 \%).$$

Mit der Temperaturkorrektur 80Ω :

$$-\Delta n_T = \frac{11,2 \cdot 10^{18} \cdot 170}{2640} = 7,6 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -6,44 \%).$$

Die relative Defektelektronenkonzentrationsänderung bei 500°C durch HCOOH-Chemisorption beträgt einige Prozent.

414°C

Die Rechnung bezieht sich auf Versuch Nr. 1 der Abb.33.

0 - 60"

ohne Temperaturkorrektur:

$$-\Delta n = \frac{9,65 \cdot 10^{18} \cdot 160}{3090} = 5,0 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -5,33 \%).$$

Mit Temperaturkorrektur von 30Ω :

$$-\Delta n_T = \frac{9,65 \cdot 10^{18} \cdot 110}{3040} = 3,5 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -3,62 \%).$$

0 - 180"

ohne Temperaturkorrektur:

$$-\Delta n = \frac{9,65 \cdot 10^{18} \cdot 205}{3135} = 6,3 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -6,54 \%).$$

Mit Temperaturkorrektur von 30Ω :

$$-\Delta n_T = \frac{9,65 \cdot 10^{18} \cdot 155}{3085} = 4,86 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher) } (\hat{=} -5,02 \%).$$

Bei 414°C ist die relative Defektelektronenkonzentrationsänderung durch HCOOH-Chemisorption nicht mehr so groß wie bei 500°C.

b) Es ist nicht genügend HCOOH vorhanden, um die Germaniumoberfläche zu bedecken

Es folgt nun die Berechnung der Defektelektronenkonzentrationsabnahme, wenn zu wenig HCOOH vorhanden ist, um die gesamte Germaniumoberfläche zu bedecken.

500°C

Wir berechnen zunächst Versuch Nr. 7 der Abb.32 für die angegebenen Zeiten.

0 - 60"

ohne Temperaturkorrektur:

$$-\Delta n = \frac{11,5 \cdot 10^{18} \cdot 93}{2535} = 4,26 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=} -3,67 \%).$$

Mit Temperaturkorrektur von 25Ω :

$$-\Delta n_T = \frac{11,5 \cdot 10^{18} \cdot 68}{2510} = 3,12 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=} -2,71 \%).$$

Wir ermitteln nun die zur Zeit $t = 0$ vorhandenen HCOOH-Moleküle für mittlere Temperaturen von 25° und 200°C im Reaktionsgefäß (s.3.92).

$$N_a = N_T \cdot \Delta p \quad (28)$$

$$\text{HCOOH: } 25^\circ N_a = 6,3 \cdot 10^{-2} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 7,3 \cdot 10^{17} \text{ (HCOOH-Moleküle)}$$

$$200^\circ N_a = 6,3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,805 \cdot 10^{19} = 5,07 \cdot 10^{17} \text{ (HCOOH-Moleküle)}$$

Wenn man die Anzahl der insgesamt vorhandenen HCOOH-Moleküle (ca. $4 \cdot 10^{17}$) mit $-\Delta n$ (ca. $7 \cdot 10^{17}$ Elektronen) vergleicht, erkennt man, daß bereits in der ersten Minute ein großer Teil der vorhandenen HCOOH-Moleküle chemisorbiert wird.

Es folgt nun die Rechnung für Versuch Nr. 8 der Abb.32.

0 - 60"

ohne Temperaturkorrektur:

$$-\Delta n = \frac{11,5 \cdot 10^{18} \cdot 80}{2520} = 3,64 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=} -3,18 \%).$$

Mit Temperaturkorrektur von 20Ω :

$$-\Delta n_T = \frac{11,5 \cdot 10^{18} \cdot 60}{2500} = 2,76 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=} -2,40 \%).$$

0 - 180"

ohne Temperaturkorrektur:

$$-\Delta n = \frac{11,5 \cdot 10^{18} \cdot 103}{2545} = 4,65 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=} -4,05 \%).$$

Mit Temperaturkorrektur von 33Ω (da jetzt mehr H_2 vorhanden ist):

$$-\Delta n_T = \frac{11,5 \cdot 10^{18} \cdot 70}{2512} = 3,20 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=} -2,80 \%).$$

Wir berechnen nun die zur Zeit $t = 0$ vorhandenen HCOOH-Moleküle für mittlere Temperaturen von 25° und 200°C (s.3.92).

$$\begin{aligned} \text{HCOOH: } 25^\circ \text{ Na} &= 3,9 \cdot 10^{-2} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 4,52 \cdot 10^{17} \text{ (HCOOH-Moleküle)} \\ 200^\circ \text{ Na} &= 3,9 \cdot 10^{-2} \cdot 0,805 \cdot 10^{19} = 3,2 \cdot 10^{17} \text{ (HCOOH-Moleküle)} \end{aligned}$$

Bei Versuch Nr. 8 wird in den ersten 60" noch mehr HCOOH chemisorbiert als bei Versuch Nr. 7 der Abb.32. Nach 60" ist praktisch keine Ameisensäure mehr vorhanden, weshalb der Widerstand nicht mehr stark zunimmt (s. Abb.32, Versuch Nr. 8). Der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff besitzt eine große Wärmeleitfähigkeit, so daß durch ihn die Temperatur erniedrigt, d.h. der Widerstand erhöht wird. Die Rechnung für Versuch Nr. 5+ der Abb.32 führt zu ähnlichen Zahlenwerten.

c) Irreversible HCOOH-Chemisorption

Unter 500°C erniedrigt sich die Defektelektronenkonzentration durch irreversible HCOOH-Chemisorption.

Wir berechnen Δn_p nach den einzelnen Versuchen, die in Tabelle 18 angegeben sind.

458°C

$$\begin{aligned} \text{Vers. Nr. 1 } R_0 &= 2676 \Omega & \Delta n_2 &= \frac{10,7 \cdot 10^{18} \cdot 25}{2701} = 9,9 \cdot 10^{16} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-0,93\%) \\ " \quad 2 R_2 &= 2701 \Omega \\ " \quad 5 R_5 &= 2715 \Omega & \Delta n_5 &= \frac{10,7 \cdot 10^{18} \cdot 39}{2715} = 1,54 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-1,44\%) \end{aligned}$$

n_p hat sich also durch irreversible HCOOH-Chemisorption um 1,44 % vermindert.

403°C

Der Widerstand müßte ohne vorherige HCOOH-Behandlung 2990 Ω betragen. Der tatsächliche Widerstand beträgt jedoch 3025 Ω ; n_p hat sich also bereits um 1,17 % vermindert.

$$\begin{aligned} \text{Vers. Nr. 1 } R_0 &= 3025 \Omega & \Delta n_2 &= \frac{9,35 \cdot 10^{18} \cdot 37}{3062} = 1,13 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-1,21\%) \\ " \quad 2 R_2 &= 3062 \Omega \\ " \quad 7 R_7 &= 3098 \Omega & \Delta n_7 &= \frac{9,35 \cdot 10^{18} \cdot 73}{3098} = 2,2 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-2,35\%) \end{aligned}$$

n_p hat sich bei 403°C durch irreversible HCOOH-Chemisorption um $(2,35 + 1,17) = 3,5\%$ vermindert, d.h. über die Hälfte der Germaniumoberfläche bleibt mit HCOOH bedeckt (s. 6.411a. 500°).

414°C

$$\begin{aligned} \text{Vers. Nr. 1 } R_0 &= 2931 \Omega & \Delta n_2 &= \frac{9,65 \cdot 10^{18} \cdot 59}{2990} = 1,91 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-1,94\%) \\ " \quad 2 R_2 &= 2990 \Omega \\ " \quad 4 R_4 &= 3020 \Omega & \Delta n_4 &= \frac{9,65 \cdot 10^{18} \cdot 89}{3020} = 2,84 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-2,95\%) \end{aligned}$$

Bei 414°C hat sich n_p durch HCOOH-Chemisorption um 3 % geändert, d.h. die Hälfte der Germaniumoberfläche bleibt mit HCOOH bedeckt (s. 6.411a. 414°).

360°C

Vers.Nr.1 $R_0 = 3313\Omega$

$$" \quad 3 R_3 = 3380\Omega \quad -\Delta n_3 = \frac{8,6 \cdot 10^{18} \cdot 67}{3380} = 1,7 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-1,98\%)$$

Bei 360°C ist n_p bereits um $(2,95 + 1,98) = 5\%$ kleiner geworden.

318°C

Vers.Nr.1 $R_0 = 3597\Omega$

$$" \quad 2 R_2 = 3640\Omega \quad -\Delta n_2 = \frac{7,0 \cdot 10^{18} \cdot 43}{3640} = 8,8 \cdot 10^{16} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-1,2\%)$$

Bei 318°C hat n_p bereits um $(5,0 + 1,2) = 6,2\%$ durch irreversible HCOOH-Chemisorption abgenommen. Fast die gesamte Germaniumoberfläche bleibt bei dieser Temperatur bereits mit HCOOH bedeckt (s.6.411a.500°C).

6.412 Die HCOOH-Chemisorption an oxydiertem Germanium

Wir wollen zunächst abschätzen, wieviel HCOOH auf dem oxydierten Germanium bei 500°C chemisorbiert wird.

500°C

Wir werten Versuch Nr. 1⁺ der Abb.32 aus.

0 - 60"

ohne Temperaturkorrektur:

$$R_0 = 2720\Omega$$

$$R_c = 2770\Omega \quad -\Delta n = \frac{10,3 \cdot 10^{18} \cdot 50}{2770} = 1,86 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-1,8\%).$$

Die Temperaturkorrektur von 80Ω führt in diesem Fall zu einem $+\Delta n_p$ von $1,1 \cdot 10^{17}$ Löchern!

0 - 180"

ohne Temperaturkorrektur:

$$R_0 = 2720\Omega$$

$$R_c = 2840\Omega \quad -\Delta n = \frac{10,3 \cdot 10^{18} \cdot 120}{2840} = 4,36 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-4,22\%).$$

Mit der Temperaturkorrektur von 80Ω:

$$-\Delta n_T = \frac{10,3 \cdot 10^{18} \cdot 40}{2760} = 1,49 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-1,45\%).$$

Die Temperaturkorrektur würde 80Ω betragen. Die gesamte Widerstandserhöhung erreicht jedoch nur 50Ω innerhalb 0 - 60". Wenn man die Temperaturerniedrigung berücksichtigt, stellt sich heraus, daß kein HCOOH in den ersten 60" chemisorbiert wird, sondern $1,1 \cdot 10^{17}$ Löcher zusätzlich entstehen.

Die HCOOH-Chemisorption tritt also erst ein, wenn das Oxyd reduziert ist und macht sich in einem Anstieg des Widerstandes bemerkbar (s.Kurve Nr. 1⁺ in Abb.32 nach 60"!).

In Abb.32 Kurve Nr.4⁺ wird die Temperatur nachgeregelt. Man sieht, daß sich der Widerstand dem Wert von 2720Ω bei 500°C nähert, den die

Kurven Nr.1-3 ebenfalls als Endwert besitzen. Beim oxydierten Germanium (Kurve Nr. 1⁺) stellt dieser Widerstand den Anfangswert dar!

414⁰

Hier wird HCOOH chemisorbiert, wenn auch nicht soviel wie beim reinen Germanium (s.Abb.33 und 6.411a).

Wir berechnen Versuch Nr.1⁺ von Abb.33 für die angegebenen Zeitintervalle.

0 - 60"

ohne Temperaturkorrektur:

$$R_o = 3285\Omega$$

$$R_c = 3360\Omega \quad -\Delta n = \frac{8,6 \cdot 10^{18} \cdot 75}{3360} = 1,92 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-2,23\%).$$

Mit Temperaturkorrektur von 50Ω :

$$-\Delta n_T = \frac{8,6 \cdot 10^{18} \cdot 25}{3310} = 6,48 \cdot 10^{16} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-0,76\%).$$

0 - 180"

ohne Temperaturkorrektur:

$$R_o = 3285\Omega$$

$$R_c = 3430\Omega \quad -\Delta n = \frac{8,60 \cdot 10^{18} \cdot 145}{3430} = 3,64 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-4,23\%).$$

Mit Temperaturkorrektur von 50Ω :

$$-\Delta n_T = \frac{8,6 \cdot 10^{18} \cdot 95}{3380} = 2,42 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}-2,81\%).$$

Bei 414⁰C wird HCOOH auch am oxydierten Germanium chemisorbiert, wenn auch nicht so stark wie beim reinen Germanium (s.6.411a.).

6.42 Die Reduktion ("Säuberung") der Germaniumoberfläche durch den HCOOH-Zerfall

Wir berechnen zunächst formal, wieviele Löcher durch die Reduktion ("Sauberung") des oxydierten Germaniums (s.5.4) geliefert werden.

Durch die Reduktion wird die mit der Leitfähigkeitserhöhung verbundene Oxydschicht und deren Raumladungszone beseitigt (s.5.4). Wir berechnen zunächst die Reduktion von Versuch Nr.1⁺ der Abb.32.

$$R = 114\Omega$$

$$+\Delta n = \frac{10,3 \cdot 10^{18} \cdot 114}{2606} = 4,50 \cdot 10^{17} \text{ (Löcher)} (\hat{=}+4,37\%).$$

$4,5 \cdot 10^{17}$ Löcher werden also dem p-Germanium durch die erste HCOOH-Reaktion geliefert.

Wieviel Wasserstoff ist beim HCOOH-Zerfall entstanden?

Bei Versuch Nr. 1 der Abb.32 waren nach 3 Minuten $8 \cdot 10^{-2}$ Torr H₂ vorhanden. Auf die Glaswände entfielen bei dieser Temperatur ungefähr $4 \cdot 10^{-2}$ Torr (6.331).

Wir berechnen nun die Anzahl der vorhandenen H_2 -Moleküle für mittlere Temperaturen von $25^\circ C$ und $200^\circ C$ (s.3.92).

$$H_2: 25^\circ Na = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 1,16 \cdot 10^{19} = 4,63 \cdot 10^{17} \text{ (H}_2\text{-Moleküle)}$$

$$200^\circ Na = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,80 \cdot 10^{19} = 3,22 \cdot 10^{17} \text{ (H}_2\text{-Moleküle)}$$

Wir müssen jetzt noch berücksichtigen, daß die Berechnung von n_p nur für $5,1 \text{ cm}^2$ Fläche gilt, während die gesamte Germaniumfläche, die sich auf $500^\circ C$ befindet, $10,8 \text{ cm}^2$ beträgt. Wenn man annimmt, daß die Zerfallsrate an allen Punkten der Fläche im Durchschnitt gleich ist, ergeben sich für den Wasserstoff, der an den $5,1 \text{ cm}^2$ zerfallen ist, folgende Werte:

$$H_2: 25^\circ \frac{4,63 \cdot 10^{17} \cdot 5,1}{10,8} = 2,19 \cdot 10^{17} \text{ (H}_2\text{-Moleküle/5,1 cm}^2\text{)}$$

$$200^\circ \frac{3,22 \cdot 10^{17} \cdot 5,1}{10,8} = 1,52 \cdot 10^{17} \text{ (H}_2\text{-Moleküle/5,1 cm}^2\text{)}$$

Aus dieser groben Abschätzung kann man schließen, daß jedes H_2 -Molekül in zwei H-Atome dissoziiert war, durch welche das Germaniumoxyd reduziert wurde, wobei auf ein H-Atom (bei $25^\circ C$ ca. $4,38 \cdot 10^{17}$ H-Atome) ungefähr ein Defektelektron ($4,6 \cdot 10^{17}$ Löcher) entfällt.

7.0 Diskussion der katalytischen Ergebnisse

7.1 Zusammenfassung bisheriger Arbeiten

Da Germanium nur bei wenigen Reaktionen katalytisch wirksam ist, sind bisher auch nur wenige Arbeiten erschienen.

Sandler (Lit.72) beobachtete an zerstäubtem ("sputtered") Germanium eine Ortho-Para-Wasserstoffumwandlung. Sein Germanium, das bei $-196^\circ C$ kondensiert wurde, besitzt viele ungepaarte oder schwach gepaarte Elektronen in der defekten Oberfläche, woraus sich seine Aktivität erklären läßt.

Brattain und Garrett (Lit.73) haben sich mit der anodischen Oxydation des Germaniums befaßt. In jüngster Zeit behandelten Gerischer und Beck (Lit.74) dasselbe Thema.

Tamaru (Lit.40) untersuchte den Zerfall von NH_3 an Germanium bei $278^\circ C$. Sein Germanium war allerdings bei der gleichen Temperatur durch thermische Zersetzung von GeH_4 hergestellt worden, wodurch seine Ergebnisse leichter verständlich sind. Germanium müßte schon ein guter Katalysator sein, wenn es NH_3 bei dieser niedrigen Temperatur zersetzen würde.

Krawczynski (Lit.8,9,70) untersuchte die Äthylenhydrierung an Germanium (s.6.1). Seine Apparatur war wesentlich empfindlicher als die unsere; auch arbeitete er unter Normaldruck. In unserer Anordnung konnten wir keine Hydrierung finden (s.6.1), die eine Widerstandser-

höhung von mehr als $\pm 1\%$ hervorgerufen hätte.

Penzkofer (Lit.8,9,71) untersuchte in einer Umlaufapparatur (Lit.1) den HCOOH -Zerfall an Germanium.

7.2 Diskussion des HCOOH -Zerfalls

Der Zerfall der Ameisensäure erfolgt als Donatorreaktion. Die Ameisensäure wird zunächst chemisorbiert, wobei Elektronen an die p-Germaniumschicht geliefert werden, deren Defektelektronenkonzentration sich erniedrigt. Als Folge davon wird ein erhöhter Widerstand gemessen. Nach dem Abpumpen stellt sich der ursprüngliche Widerstand wieder ein. Die Defektelektronenbeweglichkeit ändert sich bei der Chemisorption nicht (s.3.7)!

Wenn nicht genügend HCOOH vorhanden ist, um während der gesamten Versuchsdauer die Oberfläche zu bedecken, bleibt die Defektelektronenkonzentration konstant. Bei 500°C bleibt kein HCOOH chemisorbiert. Bei niedrigerer Temperatur tritt eine irreversible Chemisorption ein, die sich durch Erhitzen auf 500°C wieder beseitigen läßt.

Wenn das Germanium oxydiert ist, was sich durch erhöhten Widerstand bemerkbar macht, wird es durch den HCOOH -Zerfall reduziert ("gesäubert"), wobei sich der ursprüngliche Wert für n_p ergibt. Die Oxydschicht und die mit ihr verbundene Raumladungszone (s.5.4) wird durch den Wasserstoff beseitigt, wobei die gesamte Schichtdicke wieder für die Leitfähigkeit bestimmend wird.

Für jedes H-Atom, welches an der Schicht aus dem HCOOH -Zerfall entstanden ist, wird durch die Reduktion des Germaniumoxyds ein Defektelektron geliefert (s.6.43).

Die Untersuchung der HCOOH -Zerfallsprodukte ergibt eine Dehydrierung; der Anteil der Dehydratisierung entspricht fast dem Wassergasgleichgewicht. Germanium verhält sich also katalytisch wie ein Metall.

Es läßt sich leider nur eine Bruttoaktivierungsenergie (Glas + Germanium) bestimmen, da der Einfluß der Glaswände nicht genau gemessen werden konnte.

Penzkofer (Lit.8,9,71), der bei Normaldruck den HCOOH -Zerfall untersuchte, fand, daß die Reaktion nach 390°C begann und eine Aktivierungsenergie von $33,1 \text{ kcal/Mol}$ für p-Germanium und $41,6 \text{ kcal/Mol}$ für n-Germanium benötigte. Unsere scheinbare Bruttoaktivierungsenergie im Bereich von $10^{-1} - 1 \text{ Torr}$ beträgt nur $16,8 \text{ kcal/Mol}$.

Die Ursache ist in der verschiedenen Meßmethode und im Einfluß der Glaswände zu suchen. Der Hauptgrund besteht jedoch darin, daß bei uns keine nullte Ordnung mehr vorlag (s.6.332), wie bei Penzkofer. Unsere scheinbare Bruttoaktivierungsenergie ist um die Adsorptionswärme kleiner als die wahre Aktivierungsenergie, die sich bei einer Reaktion

nullter Ordnung ergibt.

Aus unseren Messungen kann man den Schluß ziehen, daß bei den katalytischen Vorgängen in unserem Fall saubere sauerstofffreie Oberflächen vorhanden sind. Wenn die Oberfläche oxydiert ist, gelingt es mit Wasserstoff nicht, sie zu reduzieren. Auch durch die Erzeugung von thermischen Ionen der Gase Wasserstoff und Argon (s.4.7) wird die Oberfläche nur teilweise regeneriert. Wenn man jedoch an der oxydierten Germaniumschicht HCOOH zerfallen läßt, gelingt es in kurzer Zeit, die Oberfläche zu reduzieren ("säubern").

8.0 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Änderung der Elektronenkonzentration von aufgedampften Germaniumschichten während der Gasadsorption und während der Katalyse unmittelbar gemessen.

Es wurde zunächst eine Apparatur gebaut, in der die Germaniumschichten "in situ" hergestellt wurden.

Die Leitfähigkeit, der Hallkoeffizient der Schichten und der Druck der verschiedenen Gase konnte gleichzeitig gemessen werden. Aus diesen Daten wurde formal die Elektronenbeanspruchung berechnet.

Die Eigenschaften und der kristalline Zustand der Germaniumschichten wurden mit verschiedenen Methoden genau untersucht.

Bei der Chemisorption bleibt die Elektronenbeweglichkeit μ_p konstant.

Die Gase He , Ar , H_2 , N_2 , CO , CO_2 und C_2H_4 werden von -200° bis $+500^\circ\text{C}$ nicht adsorbiert, während H_2O , NH_3 und HCOOH chemisorbiert wurden.

Sauerstoff zeigt bei -196°C ein anderes Verhalten wie bei -78° bis 500°C . Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren (s.5.41). Es wird der Versuch unternommen, die Ergebnisse durch eine effektive Schichtdickenverminderung durch das Entstehen einer Raumladungszone zu deuten.

Die Wechselwirkungen glühender Wolfram- und Molybdändrähte mit H_2 , Ar und O_2 wurden untersucht.

Folgende Reaktionen, bei denen das Germanium katalytisch wirksam werden sollte, wurden untersucht:

Die Äthylenhydrierung, der Ammoniak- und der Ameisensäurezerfall.

Mit messbarer Geschwindigkeit verlief nur der HCOOH -Zerfall. Nach der Einteilung von G.M.Schwab ist der Ameisensäurezerfall eine Donatorreaktion, da an den Katalysator Elektronen abgegeben werden. Der Elek-

tronenübergang konnte durch unsere Versuche direkt gemessen werden. Während des HCOOH -Zerfalls werden von der Ameisensäure Elektronen an das p-Germanium abgegeben, dessen Leitfähigkeit sich dadurch erniedrigt. Dieser Elektronenübergang erfolgt völlig reversibel.

Wenn die Germaniumschichten oxydiert waren, wurden sie durch den beim HCOOH -Zerfall entstehenden atomaren Wasserstoff reduziert, wobei die ursprünglich vorhandene saubere Germaniumoberfläche wieder erhalten wurde, wie sich aus den elektrischen Messungen ergibt.

Beim katalytischen HCOOH -Zerfall war die Oberfläche des p-Germaniums sicher sauerstofffrei, da sich bereits die geringste O_2 -Bedeckung in den elektrischen Eigenschaften bemerkbar macht.

Über den Chemisorptionszustand der Ameisensäure lassen sich aus den elektrischen Messungen keine vernünftigen Aussagen machen.

9. Literaturverzeichnis

- 1 G.M.Schwab, E.Schwab-Agallidis Ber.d.dt.Chem.Ges.76/1228(1943)
- 2 G.M.Schwab Trans.Farad.Soc.42/689(1946)
- 3 G.M.Schwab Z.El.Chem.53/274(1949)
- 4 G.M.Schwab Angew.Chem.67/433(1955)
- 5 A.Couper, D.D.Eley Disc.Farad.Soc.8/172(1950)
- 6 D.A.Dowden, P.W.Reynolds Disc.Farad.Soc.8/184(1950)
- 7 G.M.Schwab, J.Block Z.Phys.Chem.NF 1/42(1954)
- 8 G.M.Schwab Semiconductor Surface Physics
Ed.Kingston(1957)Seite 283
- 9 G.M.Schwab, G.Greger, St.Krawczynski, M.Penzkofer Z.Phys.Chem.NF 15/363(1958)
- 10 R.Suhrmann Z.El.Chem.60/805/892/898(1956)
- 11 R.Suhrmann, G.Wedler, H.Heyne Z.Phys.Chem.NF 22/336(1959)
- 12 H.Geiger, K.Scheel Hdb.d.Physik XVI/751(1927)
- 13 J.M.Dunoyer C.R.230/1664(1950)
und J.phys.et le Rad.12/602(1952)
- 14 H.König Reichsber.Physik 1/4(1944)
(in Z.f.Physik Beihefte)
- 15 E.W.Fischer, H.Richter Ann.Physik 16/193(1955)
- 16 O.S.Heavens Nature 168/664(1951)
- 17 K.Lark-Horvitz, J.W.Thornhill Ph.R.82/762(1951)
- 18 L.Reimer Z.Naturf.13a/536(1958)
- 19 H.Mayer Physik dünner Schichten I u. II
bes.II Seite 93, 178
- 20 J.P.Jan Solid State Physics Vol.5/21
- 21 P.Zwietering, H.L.T.Koks, C.van Heerden J.Phys.Chem.Sol.11/18(1959)
- 22 W.M.H.Sachtler, G.Dorgelo 4^e Reunion de Chimie Physique,
Paris (1954)
- 23 W.Cirkler Z.Physik 147/489(1957)
- 24 R.L.Petriz Ph.R.110/1254(1958)
- 25 J.N.Zemel, R.L.Petriz Ph.R.110/1263(1958)
und J.Phys.Chem.Sol.8/102(1959)
- 26 H.J.Juretschke, R.Landauer J.appl.Phys.27/838(1956)
J.A.Swanson
- 27 J.Volger Ph.R.79/1023(1950)
- 28 C.Elovich, F.Charachorin Probleme der Kinetik u. Katalyse
(russ.) 3/322(1937)
- 29 K.Klemenc Reindarstellung von Gasen S.159
- 30 G.Mutzbauer Dissertation Univ.München 1960
- 31 G.Heiland, P.Handler J.appl.Phys.30/446(1959)
- 32 J.R.Young J.appl.Phys.30/1671(1959)
- 33 J.T.Law J.Phys.Chem.59/543(1955)
- 34 K.Tamaru J.Phys.Chem.61/647(1957)
- 35 R.E.Schlier, H.E.Farnsworth s.Lit.8, Seite 11
- 36 R.M.Dell J.Phys.Chem.61/1584(1957)

- 37 A.R.Rosenberg J.Phys.Chem.62/1112(1958)
- 38 M.Green, K.H.Maxwell J.Phys.Chem.Sol.11/195(1959)
- 39 J.T.Law J.Phys.Chem.59/67(1955)
- 40 K.Tamaru J.Phys.Chem.60/612(1956)
- 41 J.T.Law, C.G.B.Garett J.appl.Phys.27/656(1956)
- 42 J.T.Law, P.S.Meigs J.Elchem.Soc.104/154(1957)
- 43 A.J.Rosenberg, P.H.Robinson und J.appl.Phys.27/962(1956)
J.appl.Phys.29/771(1958)
- 44 K.Weiser J.appl.Phys.28/271(1957)
- 45 S.P.Wolsky Ph.R.108/1131(1957)
und J.appl.Phys.29/32(1958)
- 46 H.E.Farnsworth, R.E.Schlier J.appl.Phys.26/252(1955)
T.H.George, R.M.Burger J.appl.Phys.29/1150(1958)
- 47 J.A.Dillon, H.E.Farnsworth Ph.R.99/1643(1955)
und J.appl.Phys.28/174(1957)
- 48 M.Green, J.A.Kafalas, s.Lit.8, S.349
P.H.Robinson
- 49 J.A.Dillon, R.M.Oman J.appl.Phys.31/26(1960)
- 50 G.K.Wehner J.appl.Phys.29/217(1958)
- 51 M.Lasser, C.Wysocki, Ph.R.105/491(1957)
W.Bernstein
- 52 G.Wallis, S.Wang Bull.Am.Phys.Soc.1/52(1956)
und J.Elchem.Soc.106/231(1959)
- 53 A.J.Rosenberg, C.S.Martel J.Phys.Chem.61/512(1957)
- 54 W.J.Jolly, W.M.Latimer J.am.chem.Soc.74/5757(1952)
- 55 W.Bues, H.v.Wartenberg Z.anorg.allg.Che.266/281(1951)
- 56 P.Handler Bull.Am.Phys.Soc.1/144(1956)
und Lit.8., S.22
- 57 S.G.Ellis J.appl.Phys.28/1262(1957)
- 58 A.Many J.Phys.Chem.Sol.8/87(1959)
- 59 C.Uny C.R.249/645(1959)
- 60 H.A.Papazian J.appl.Phys.27/1253(1956)
- 61 A.B.Fowler J.appl.Phys.30/556(1959)
- 62 R.Bray, R.W.Cunningham J.Phys.Chem.Sol.8/99(1959)
- 63 J.R.Schrieffer Ph.R.97/641(1954)
- 64 R.Missmann, P.Handler J.Phys.Chem.Sol.8/109(1959)
- 65 G.Heiland Disc.Farad.Soc.28/168(1959)
- 66 J.Barden, J.Morrison Physica 20/873(1954)
- 67 J.Bardeen, R.E.Coover, Ph.R.104/47(1956)
S.R.Morrison, J.R.Schrieffer
- 68 S.P.Wolsky J.Phys.Chem.Sol.8/114(1959)
- 69 H.J.Engell Passivierende Filme und Deckschichten (Hauffe) S.58(1956)
- 70 St.Krawczynski Dissertation Univ.München (1956)
- 71 J.Penzkofer Dissertation Univ.München (1957)
- 72 Y.L.Sandler, M.Gazith J.Phys.Chem.30/1095(1959)
- 73 W.H.Brattain, C.G.B.Garett Bell System Techn.J.34/129(1955)
- 74 H.Gerischer, F.Beck Z.phys.Chem.NF (erscheint demnächst)

L e b e n s l a u f

Ich, Franz Perzl, wurde am 28. 8. 1935 als Sohn des Simon Perzl und seiner Ehefrau Maria, geb. Bucher, in Pfaffenhofen/Ilm geboren. Die Volksschule besuchte ich von 1941-46 in Geisenfeld/Obb. und trat anschließend in das Humanistische Gymnasium Ingolstadt/Donau über. Dort legte ich im Sommer 1954 die Reifeprüfung ab.

Mit dem Wintersemester 1954 begann ich an der Universität München das Physikstudium. Im Frühjahr 1957 legte ich das Vordiplom für Physik ab. Seit dem Herbst 1957 bin ich unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. G. M. Schwab im Physikalisch-Chemischen-Institut der Universität München mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit und seit Juli 1958 mit meiner Dissertation beschäftigt.

